

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑥1 Int. Cl.⁸:
G 02 B 1/00
C 03 C 3/06

⑧7 EP 0 401 845 B1

⑩ **DE 690 15 453 T 2**

- | | | |
|----|---|--------------|
| ②1 | Deutsches Aktenzeichen: | 690 15 453.4 |
| ⑧6 | Europäisches Aktenzeichen: | 90 110 854.8 |
| ⑧6 | Europäischer Anmeldetag: | 8. 6. 90 |
| ⑧7 | Erstveröffentlichung durch das EPA: | 12. 12. 90 |
| ⑧7 | Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: | 28. 12. 94 |
| ④7 | Veröffentlichungstag im Patentblatt: | 1. 6. 95 |

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

09.06.89 JP 145226/89	14.06.89 JP 149466/89
19.06.89 JP 154620/89	19.06.89 JP 154621/89
11.09.89 JP 232983/89	

⑦3 Patentinhaber:

Heraeus Quarzglas GmbH, 63450 Hanau, DE;
Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd., Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:

Staudt, A., Dipl.-Ing.Univ., Pat.-Ass., 63674
Altenstadt

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

⑦2 Erfinder:

Yamagata, Shigeru, Kohriyama-Shi, Fukushima-ken,
JP; Inaki Kyoichi, Inaki Kyoichi, Kohriyama-Shi,
Fukushima-ken, JP; Matsuya, Toshikatu,
Kohriyama-Shi, Fukushima-ken, JP; Takke, Ralf,
D-6450 Hanau am Main 8, DE; Thomas, Stephan,
D-6451 Grosskrotzenburg, DE; Fabian, Heinz, D-6450
Hanau 7, DE

⑤4 Optische Teile und Rohlinge aus synthetischem Siliziumdioxidglas und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 690 15 453 T 2

DE 690 15 453 T 2

Beschreibung zu EP 90 110 854.8-2205

Hintergrund der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf optische Bauteile wie Linsen, Prismen, Filter, Fenster, Reflektoren und Etalonplatten, die in verschiedenen Apparaten Verwendung finden, welche in Umgebungen eingesetzt werden, in denen sie energiereichem UV-Licht mit einer Wellenlänge von ca. 360 nm oder weniger ausgesetzt sind, z.B. Excimer-Laserstrahlen, YAG-Laserstrahlen (250 nm) oder anderen UV-Hochleistungslaserstrahlen. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Halbfabrikate, die noch nicht endgültig poliert wurden, und Vorformen wie Linsen, Prismen, etc., die in Geräten wie lithographischen Laserbelichtungsapparaten zum Herstellen hochintegrierter Schaltungen, medizinischen Geräten, Kernfusionsapparaten und anderen Geräten eingebaut sind, die UV-Hochleistungslaserstrahlen verwenden. Überdies bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren für die Herstellung dieser optischen Bauteile und/oder ihrer Vorformen.

In den letzten Jahren wurden bemerkenswerte Fortschritte bei der Verfeinerung hochintegrierter Schaltungen (LSIs) sowie in der Erhöhung ihres Integrationsgrades erzielt. VLSIs mit 1.000.000 oder mehr Elementen pro Chip gewinnen derzeit immer größere Bedeutung. Dieser Fortschritt führte zu einer raschen Entwicklung von lithographischen Techniken zum Abbilden einer Struktur für integrierte Schaltungen auf einem Wafer, und derzeit werden Techniken entwickelt, die dazu geeignet sind, noch dünnere Linien abzubilden. Zum Beispiel eine Linienstruktur mit einer Breite von 1 μm , die für 1 Mbit DRAM geeignet ist, und eine Linienstruktur mit einer Breite von 0,8 μm , die für 4 Mbit DRAM geeignet ist. All diese Techniken betreffen auch Photolithographie.

Im Bereich der Lithographie besteht ein dringender Bedarf an Techniken, die Abbildungen unterhalb der 1 μm -Grenze ermöglichen, d.h. die über Linienstrukturbreiten von 0,5 μm bis 0,2 μm verfügen, die für 16 Mbit DRAMs bis 256 Mbit DRAMs geeignet sind. Mit ihrer Entwicklung ist in naher Zukunft zu rechnen. Angesichts des ständigen Fortschritts in den Bereichen moderner optischer Systeme, Lichtquellen und Photoresists etc. ist vorauszusehen, daß die Photolithographie auch eine wichtige Rolle in den Abbildungstechniken mittels ultrafeinen Linienbreiten spielen wird. Die Photolithographie besitzt in der Tat verschiedene attraktive Eigenschaften, die nötig sind, um ultrafeine Linienbreiten abzubilden, da sie z.B. über Lichtquellen von relativ starker Helligkeit, hochsensible Resists und beständige optische Materialien verfügt. Bei der

Photolithographie besteht jedoch das Problem, daß die Auflösung durch die Brechung aufgrund der Verwendung großer Wellenlängen begrenzt ist. Zur Lösung dieses Problems muß die numerische Apertur (NA) der optischen Systeme vergrößert und/oder die Wellenlänge des Lichts verkleinert werden.

Bezugnehmend auf die Vergrößerung der numerischen Apertur optischer Systeme sind jetzt numerische Aperturen von mindestens 0,4 erhältlich, und eine Linse mit einer numerischen Apertur von 0,6 wurde bereits als Testfabrikat entwickelt. Bei Vergrößerung der numerischen Apertur verringert sich jedoch die Tiefenschärfe. Folglich sind der Vergrößerung der numerischen Apertur zur Verbesserung der Auflösung Grenzen gesetzt. Aus diesem Grund wird die Verkleinerung der Wellenlänge des Lichts in Betracht gezogen.

Werden UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 400 nm oder weniger und eine Linse von üblichem optischen Glas verwendet, nimmt die Lichtdurchlässigkeit bei einer geeigneten Wellenlänge von 365 nm (i-Linie) rasch ab. Es tritt also eine Lichtabsorption und eine dadurch hervorgerufene Wärmeentwicklung auf, wobei der Brennpunkt und andere Eigenschaften der Linse beeinträchtigt werden.

Um derartige Probleme zu vermeiden, wurde die Verwendung von Quarzglas anstelle von üblichen optischen Gläsern als Linsenmaterial vorgeschlagen. Wird Quarzglas jedoch von normalen UV-Strahlen durchdrungen, tritt aufgrund des zu breiten Lichtspektrums chromatische Aberration auf. Daher wurde ebenfalls die Verwendung eines Laserstrahls vorgeschlagen, dessen Wellenlänge sich im UV-Bereich bewegt, und der eine enge Bandbreite besitzt, wie eine Lichtquelle für Photolithographie.

Von den für Photolithographie verwendeten Lasern sind Excimer-Laser am praktischsten. Der Excimer-Laserstrahl ist ein pulsierender Laser mit hoher Energie, dessen Wellenlänge sich im UV-Bereich bewegt, z.B. im Wellenlängenbereich zwischen ca. 360 nm und ca. 150 nm. Von den bekannten UV-Lichtquellen weisen Excimer-Laser die höchste Energiedichte auf. Hierfür sind verschiedene Gasgemische geeignet wie XeF (351 und 353 nm), KrF (248 nm), XeCl (308 nm), ArF (193 nm) etc. Wegen des Wirkungsgrades und der Lebensdauer des Gases werden KrF (248 nm) und ArF (193 nm) bevorzugt, die kleinere Wellenlängen besitzen, um eine schärfere Abbildung im Bereich unter 1 μ m zu erhalten.

Es stellte sich heraus, daß die Bestrahlung von Quarzglas mit Excimer-Laserstrahlen die optischen Eigenschaften des Glases beeinträchtigt. Man hat herausgefunden, daß optische Bauteile aus Quarzglas in hohem Maße gegen optische Schädigung anfällig sind, wenn das Quarzglas einem UV-Laserstrahl mit einer Wellenlänge im Bereich zwischen 360 nm und 150 nm

ausgesetzt ist. Da Excimer-Laserstrahlen im Vergleich zu üblichen Laserstrahlen der i-Linie und der g-Linie etc. relativ energiereich sind und selbst bei den für Laserstrahlen geeigneten optischen Bauteilen aus Quarzglas eine Verkleinerung der Wellenlänge der Schwingung erfolgt, wenn sie über einen längeren Zeitraum einem Laserstrahl ausgesetzt sind, treten insofern Probleme auf als die optischen Bauteile, inklusive Linsen, beschädigt und ihre optischen Eigenschaften verändert werden, z.B. verringert sich die Lichtdurchlässigkeit etc. Im einzelnen führt die Bestrahlung mit UV-Laserstrahlen über längere Zeit zum Beispiel zum Aufbrechen der Netzwerkstruktur des Quarzglases, wodurch ein Absorptionssignal bei ca. 215 nm (das sogenannte E'-Center) und eine weitere Absorptionsbande bei ca. 260 nm hervorgerufen wird. Dabei wird im Bereich zwischen 360 nm und 150 nm die Lichtdurchlässigkeit verringert und eine optische Schädigung verursacht. Diese Schädigung ist mit üblichen Lichtquellen mit einem Emissionsmaximum in der i-Linie (365 nm) oder der g-Linie (436 nm) nicht schwerwiegend, sie wird jedoch erheblich bei kleineren Wellenlängen der UV-Laserstrahlen im Bereich zwischen 360 nm und 150 nm. Möglicherweise treten Risse auf. Im Gegensatz dazu haben andere Lichtarten mit größeren Wellenlängen, wie das sichtbare Licht, einen unbedeutenden Einfluß auf das Glas. Eine Ursache für die Schädigung der optischen Eigenschaften wird dem Vorhandensein metallischer Verunreinigungen in dem Quarzglas zugeschrieben. Daher wurden optische Bauteile, wie Linsen etc., für Laserstrahlen aus synthetischem Quarzglas geformt, hergestellt unter Verwendung einer hochreinen Siliziumverbindung, wie SiCl_4 , als Ausgangsmaterial anstelle von natürlich vorkommendem Quarz. Aus mehreren Gründen führten jedoch selbst optische Bauteile aus hochreinem Quarzglas nicht zu zufriedenstellenden Resultaten für UV-Hochleistungslaserstrahlen mit einer kleinen Wellenlänge. Der erste Grund besteht darin, daß es selbst bei dem Versuch, hochreines Quarzglas herzustellen, aufgrund inhärenter Probleme im Ausgangsmaterial und der Herstellungsverfahren von Quarzglas unmöglich ist, metallische Verunreinigungen vollständig zu eliminieren. Ein weiterer Grund besteht darin, daß synthetisches Quarzglas verschiedene strukturelle Defekte zu beinhalten scheint, die die Strahlungsbeständigkeit gegen Laserstrahlen herabsetzen. Diese beiden Faktoren verursachen zusammen eine Verschlechterung der Strahlungsbeständigkeit gegen Laserstrahlen. Es sind keine Techniken bekannt, ein optisches Bauteil aus synthetischem Quarzglas zu entwickeln, das bei Bestrahlung mit UV-Laserstrahlen kleiner Wellenlänge optischer Schädigung standhält.

Aus der japanischen Druckschrift "Sho 40-10228" ist bekannt, daß die Färbung eines Quarzglas-Gegenstandes, der durch Erschmelzen von natürlich vorkommendem Quarz aufgrund des Einflusses von ionisierender Strahlung hergestellt wird, durch Erwärmen des Gegenstandes in

einer Wasserstoffgasatmosphäre auf ca. 400 bis 1000°C vermieden werden kann, jedoch lehrt diese Publikation lediglich den Einschluß (Dotierung) des Wasserstoffgases, um einer Solarisation in gewissem Maße in natürlich vorkommendem Quarz vorzubeugen oder sie zu hemmen. Eine Wasserstoffdotierung allein kann jedoch keine Schädigung der optischen Eigenschaften von optischen Bauteilen aus Quarzglas vermeiden, die einem hochenergetischen UV-Lichtstrahl, wie bei der Bestrahlung mit einem Excimer-Laser, ausgesetzt sind. Daher wird der Durchschnittsfachmann durch diese Publikation nicht in die Lage versetzt, eine Schädigung der optischen Eigenschaften von optischen Elementen aus synthetischem Glas bei der Bestrahlung mit UV-Hochleistungslaserstrahlen zu vermeiden.

Aus der japanischen Druckschrift "Sho 39-23850" geht des weiteren hervor, daß die UV-Lichtdurchlässigkeit eines Quarzglaskörpers durch Wärmebehandlung des Glaskörpers in einer Wasserstoffatmosphäre bei 950 bis 1400°C und einer weiteren Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei 950 bis 1400°C verbessert werden kann. Der Sinn dieser Behandlung liegt darin, die UV-Lichtdurchlässigkeit für eine Wellenlänge von 300 nm oder weniger zu erhöhen, indem der Gehalt an metallischen Verunreinigungen, die in Quarzglas verbleiben und sich auf die Lichtabsorption des Glases auswirken, verringert wird. Auch dieser Publikation ist nicht zu entnehmen, wie mit der Zeit eine zunehmende Schädigung der optischen Eigenschaften der optischen Bauteile bei UV-Bestrahlung vermieden werden kann. Da außerdem die genannte Technik nach der Wärmebehandlung in Wasserstoff eine Wärmebehandlung in Sauerstoff vorsieht, wird der anfangs eindotierte Wasserstoff durch die darauffolgende Wärmebehandlung in einer Sauerstoffatmosphäre entfernt und somit der Effekt der Wasserstoffwärmebehandlung aufgehoben. In diesem Dokument wird auch beschrieben, daß die Wärmebehandlungen in der Wasserstoff- und der Sauerstoffatmosphäre beide bei einer Temperatur von 1400°C einen maximalen Effekt erzielen. Jedoch führt eine Wärmebehandlung bei dieser hohen Temperatur zur Kontamination des Glases durch Verunreinigungen aus dem Ofen, wodurch Glas mit beträchtlichen Mengen an Verunreinigungen hergestellt wird, die sich nachteilig auf die Beständigkeit des Glases gegen optische Schädigung durch UV-Hochleistungslaserstrahlen auswirken können.

Ein weiteres Problem bei der Herstellung von optischen Bauteilen für die Verwendung in optischen Geräten sehr hoher Präzision, wie Lithographie-Belichtungsgeräte zum Belichten von Strukturen integrierter Schaltungen mit Abmessungen von weniger als 1 µm, besteht in der Voraussetzung gleichmäßiger optischer Eigenschaften, insbesondere eines homogenen Brechungsindex.

Im allgemeinen wird die Art der optischen Bauteile, auf die sich die vorliegende Erfindung bezieht, in einem Verfahren hergestellt, bei dem der Ausgangsglasblock die gewünschte Form erhält, wie säulenförmig, scheibenförmig oder sphärisch, und dann getempert wird (Erwärmen mit anschließendem langsamen Kühlen), um die Restspannung zu beseitigen. Danach wird der äußere Bereich der Vorformen abgeschliffen, und schließlich werden die Vorformen zur Herstellung optischer Bauteile geschnitten, poliert und mit einer Beschichtung versehen. Bei diesem Herstellungsverfahren ist der Verfahrensschritt des Temperns äußerst notwendig.

Es ist jedoch unmöglich, sowohl im äußeren Bereich als auch im Zentrum dieselbe Kühlrate zu erhalten, selbst wenn die Abkühlgeschwindigkeit beim Tempern so gering wie möglich ist. Die Kühlrate im äußeren Bereich ist unvermeidbar höher als im Zentrum. Dies verursacht eine fiktive Temperaturverteilung, die die Form einer konkaven Kurve hat, wobei diese im Querschnitt der Vorformen vom Zentrum zum äußeren Bereich hin ansteigt. Die Vorstellung einer fiktiven Temperaturverteilung ist wahrscheinlich aufgrund der Tatsache entstanden, daß Quarzglas keine abrupte kristalline Transformation mit Temperaturveränderungen durchläuft. Stattdessen verändern sich die physikalischen Eigenschaften des Quarzglases als Folge der Temperaturveränderung, und der Umfang der Veränderung der physikalischen Eigenschaften ist unterschiedlich, da er von der Rate der Temperaturänderung abhängt. Werden zwei Quarzglaskörper mit unterschiedlichen Raten gekühlt, so daß der eine eine abrupte und der andere eine allmähliche Kühlung erfährt, wird der abrupt gekühlte Körper eine geringere Veränderung seiner Eigenschaften erfahren als der allmählich gekühlte. Dies bedeutet, daß die physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Brechungsindex etc. des abrupt gekühlten Körpers eher den Eigenschaften bei höherer Temperatur, genannt fiktive Temperatur, entsprechen, obgleich beide Körper auf dieselbe tatsächliche Temperatur abgekühlt wurden. Siehe Brueckner, J. Non-Crystalline Solids, Vol. 5, pp. 123-175 (1970).

Ist ein fiktiver Temperaturunterschied beim Kühlen der optischen Vorformen auf Raumtemperatur erhalten geblieben, ist selbst beim Tempern einer Glasvorform mit idealer Homogenität in der chemischen Zusammensetzung ein Variieren der Brechungsindexverteilung in der getemperten Vorform bei fiktiver Temperaturverteilung unvermeidbar. Dies führt zu einer Brechungsindexverteilung mit konkaver Kurvenform, die mit der fiktiven Temperaturverteilung korreliert. Um Vorformen mit einheitlichem Brechungsindex zu erhalten, ist es daher notwendig, hochreines Quarzglas herzustellen und eine gleichmäßige fiktive Temperatur durch Wärmebehandlung zu erreichen. Jedoch sind Verbesserungen bezüglich der Gleichmäßigkeit der Temperatur

begrenzt, solange die Kühlrate einen endlichen Wert hat, auch wenn Verbesserungen im Wärmebehandlungssofen und im Temperaturverlauf bei der Wärmebehandlung erzielt werden.

Bei der Verwendung von gewöhnlichem Licht, wie eine Lichtquelle mit einem Emissionsmaximum in der g-Linie (436 nm), stellt eine derartige Brechungsindexverteilung kein ernstes Problem dar. Jedoch bei optischen Bauteilen, die für Laserstrahlen mit kleiner Wellenlänge (193 nm bis 308 nm) und insbesondere in Laserbelichtungsapparaten in der Lithographie zur Herstellung von Strukturen mit Abmessungen von weniger als 1 μm , mit einer Linienstrukturbreite von beispielsweise 0,5 μm , verwendet werden, muß die Inhomogenität des Brechungsindex (δn) mindestens um den Faktor 10 oder mehr kleiner sein als im Falle des sichtbaren Lichts.

Bei optischen Bauteilen, die aus Quarzglas-Vorformen geringer optischer Homogenität gefertigt werden, ist es jedoch schwierig, einen sehr homogenen Brechungsindex zu erhalten, und es ist damit unmöglich, lithographische Abbildungen eines feinen, scharfen Bildes mit Abmessungen von weniger als 1 μm zu erzielen.

Es müssen daher neue Wege gefunden werden, um die Verwendung von UV-Lichtquellen kurzer Wellenlängen im Bereich zwischen 360 nm und 150 nm, wie Excimer-Laserstrahlen, in optischen Hochpräzisionsgeräten, wie lithographische Geräte zur Belichtung von Strukturen integrierter Schaltungen mit Abmessungen unter 1 μm , zu erleichtern. Dafür müssen optische Bauteile mit gleichmäßigen optischen Eigenschaften, wie z.B. einem sehr homogenen Brechungsindex, ausgestattet werden und eine Schädigung dieser Eigenschaften bei der Bestrahlung mit UV-Hochleistungslaserstrahlen, wie Excimer-Laserstrahlen, vermieden werden. Des weiteren besteht ein Bedarf an optischen Bauteilen mit gleichmäßigen optischen Eigenschaften, wie z.B. einem sehr homogenen Brechungsindex, die bei der Bestrahlung mit UV-Hochleistungslaserstrahlen, wie Excimer-Laserstrahlen, nicht mit der Zeit beeinträchtigt werden.

Zusammenfassung der Erfindung

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, optische Bauteile oder ihre Vorformen mit höherer Strahlungsbeständigkeit bei längerer Bestrahlung mit einem UV-Hochleistungslaserstrahl bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, optische Bauteile aus synthetischem Quarzglas oder ihre Vorformen zu liefern, die gegen Beschädigung durch Laserstrahlen hochresistent sind, was mit einem hohen Reinheitsgrad allein nicht erreicht werden kann.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Erhöhung der Strahlungsbeständigkeit optischer Bauteile gegenüber hochenergetischen UV-Laserstrahlen zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit eines optischen Bauteils gegenüber zeitabhängiger Schädigung seiner optischen Eigenschaften bei der Bestrahlung mit UV-Hochleistungslaserstrahlen mit Wellenlängen im Bereich von 360 nm bis 150 nm zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, optische Bauteile oder ihre Vorformen bereitzustellen, die einheitlichere optische Eigenschaften besitzen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, optische Bauteile oder ihre Vorformen bereitzustellen, die eine sehr homogene Brechungsindexverteilung aufweisen.

Zudem ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, optische Bauteile oder ihre Vorformen zur Verfügung zu stellen, die mit einer UV-Lichtquelle mit einer Wellenlänge im Bereich zwischen 360 nm und 150 nm verwendet werden können.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung sehr homogener optischer Bauteile aus synthetischem Quarzglas zur Verfügung zu stellen, bei welchem Veränderungen des Brechungsindex, die, ausgehend von hochreinem synthetischen Quarzglas, während des Herstellungsverfahrens leicht in die Vorform eingebracht werden, gehemmt werden.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur kommerziellen Herstellung eines optischen Bauteils aus synthetischem Quarzglas, das die vorgenannten Eigenschaften besitzt, anzugeben, welches eine gute Reproduzierbarkeit aufweist.

Die Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen 1, 17, 20, 26 und 33 bzw. 34.

Ein optisches Bauteil aus synthetischem Quarzglas wird bereitgestellt, zur Verwendung mit eingestrahlt UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als ca. 360 nm, dadurch gekennzeichnet, daß das optische Bauteil aus hochreinem synthetischen Quarzglasmaterial besteht, welches zumindest in Richtung des eingestrahlt Lichts schlierenfrei ist und einen Gehalt an Hydroxylgruppen von mindestens ca. 50 Gew.-ppm aufweist, wobei das optische Bauteil ausreichend mit Wasserstoff dotiert ist, um aufgrund der Bestrahlung mit UV-Licht eine Abnahme der Lichtdurchlässigkeit mit der Zeit zu verhindern.

Gemäß den bevorzugten Merkmalen der Erfindung werden die eingangs genannten Aufgaben dadurch gelöst, daß ein optisches Bauteil bereitgestellt wird, für dessen Herstellung hochreines synthetisches Quarzglas als Ausgangsmaterial verwendet wird, welches einen hohen Gehalt an

Hydroxylgruppen von mindestens 50 Gew.-ppm aufweist, und daß es durch Formen die gewünschte Gestalt erhält, wie säulen- oder scheibenförmig oder sphärisch. Anschließendes Tempern (Erwärmen und langsames Kühlen) der gefertigten Vorform führt zur Beseitigung der inneren Spannungen und zur Homogenisierung der Glaseigenschaften. Dann wird das Glas mit ausreichend Wasserstoff dotiert, je nach Wellenlänge des Lichts, für das das optische Bauteil verwendet werden soll, und der äußere Bereich unter Bildung der Vorformen abgeschliffen. Schließlich werden die Vorformen in Teile der gewünschten Größe geschnitten und poliert, bevor sie unter Bildung der optischen Bauteile mit einer Beschichtung versehen werden.

Die Aufgaben der Erfindung werden auch durch die Bereitstellung einer Vorform für ein optisches Bauteil aus synthetischem Quarzglas gelöst, zur Verwendung mit eingestrahlt UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als ca. 360 nm, wobei sie aus wärmebehandeltem hochreinen Quarzglasmaterial besteht, welches zumindest in Richtung parallel zum eingestrahlten Licht schlierenfrei ist, und Hydroxylgruppen enthält und wobei die Vorform eine Konzentration an Hydroxylgruppen in der Ebene senkrecht zum eingestrahlten Licht besitzt, derart, daß sie ohne Wendepunkt vom Bereich minimaler Konzentration zum Bereich maximaler Konzentration zunimmt, so daß die Vorform eine Inhomogenität der Brechungsindexverteilung (δn) von 2×10^{-6} oder weniger in der Ebene aufweist.

Weiterhin werden die Aufgaben der Erfindung gelöst durch die Bereitstellung einer Vorform für ein optisches Bauteil aus synthetischem Quarzglas, zur Verwendung mit eingestrahlt UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als ca. 360 nm, wobei sie aus hochreinem Quarzglasmaterial besteht, welches zumindest in Richtung parallel zum eingestrahlten Licht schlierenfrei ist und Hydroxylgruppen und Chlor (Cl) enthält, wobei die Vorform aufgrund der Überlagerung der Konzentrationsverteilungen von Chlor und Hydroxylgruppen eine erste Brechungsindexverteilung in der Ebene senkrecht zum eingestrahlten Licht aufweist, und die erste Brechungsindexverteilung im wesentlichen durch eine zweite Brechungsindexverteilung aufgrund einer fiktiven Temperaturverteilung während des Erwärmens/Kühlens der Vorform ausgeglichen wird.

Auch werden die Aufgaben der Erfindung gelöst durch die Bereitstellung eines Verfahrens für die Herstellung eines optischen Bauteils oder einer Vorform, zur Verwendung mit eingestrahlt UV-Licht mit einem Wellenlängenbereich von weniger als ca. 360 nm, das folgende Verfahrensschritte umfaßt: Formen einer Vorform aus hochreinem synthetischen Quarzglas mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen von mindestens 50 Gew.-ppm; Entfernen von Schlieren in mindestens einer Richtung; Beseitigen innerer Spannungen durch Erwärmen der Vorform auf eine Temperatur von mindestens 1000°C, und Dotieren des Quarzglases mit ausreichend

Wasserstoff, um aufgrund der Bestrahlung mit UV-Licht eine Abnahme der Lichtdurchlässigkeit mit der Zeit zu verhindern.

Gemäß weiterer Ausführungsformen der Erfindung werden die Aufgaben auch durch ein Verfahren gelöst, bei dem, ausgehend von hochreinem synthetischen Quarzglas mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen von mindestens 50 Gew.-ppm, das Glas zur Beseitigung von ein- oder dreidimensionalen Schlieren wärmebehandelt, wenn nötig, in die gewünschte Form gebracht, und das schlierenfreie Glas zum Entfernen innerer Restspannung und zum Erzielen hoher Homogenität getempert und mit definierten Konzentrationen an Wasserstoffmolekülen, je nach Wellenlänge des verwendeten UV-Lichts, zu hochreinem homogenen und schlierenfreien Quarzglas mit gleichmäßiger Konzentration an dotiertem Wasserstoff dotiert wird. Danach folgt unter Bildung der Vorform das Abschleifen des äußeren Bereichs. Soll ein optisches Bauteil geformt werden, erfolgt anschließendes Schneiden in die gewünschte Größe und Polieren der Vorform, bevor das Aufbringen einer Beschichtung erfolgt, um das optische Bauteil fertigzustellen.

Die vorliegende Erfindung ist das Resultat umfassender Experimente. Sie beinhaltet, daß das optische Bauteil aus hochreinem synthetischen Quarzglas besteht, das eine Konzentration an Hydroxylgruppen von mindestens 50 Gew.-ppm aufweist, zumindest in Richtung des einfallenden Lichts schlierenfrei ist und mit Wasserstoff dotiert wurde. In diesem Zusammenhang schließt der Begriff "Wasserstoff" sowohl Wasserstoffisotope wie Deuterium als auch normalen Wasserstoff ein. Der Begriff "optisches Bauteil" bezieht sich auf ein optisches Element wie Linse, Prisma, Filter, Reflektor, Fenster oder ähnliches, das einen Lichtstrahl einer begrenzten Anzahl an Reflexionen und/oder Brechungen (z.B. 0-4) unterwirft. Diese optischen Bauteile haben normalerweise eine Dicke, d.h. eine Abmessung quer zum Lichtweg des Laserstrahls, die in ihrer Größe mit der Weglänge des Laserstrahls durch das Bauteil zu vergleichen ist. Im allgemeinen bedeutet dies, daß das Verhältnis von der Länge des Lichtweges durch das Bauteil zur Dicke (d.h. quer zum Lichtweg) nicht größer als 100, möglichst nicht größer als 10 und normalerweise nicht größer als ca. 1 ist.

In einigen Fällen, insbesondere im Fall der optischen Bauteile, die aus verschiedenen Bereichen längerer Vorformen geschnitten werden, kann eine genaue Bestimmung der Hydroxylgruppenkonzentration oder der Cl-Konzentration schwierig sein, besonders in Verbindung mit einer fiktiven Temperaturverteilung, die durch das Tempern oder andere Wärmebehandlungen hervorgerufen werden. Daher werden in der vorliegenden Anmeldung Halbfabrikate bzw. Vorformen unterschieden von Fertigprodukten bzw. optischen Bauteilen.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Die Erfindung wird anhand der beigefügten Zeichnungen ausführlicher beschrieben:

Fig. 1A, 1B, 2A und 2B sind Graphen, die den Zusammenhang zwischen der Wasserstoffkonzentration und der Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse bis zur Abnahme der Lichtdurchlässigkeit von 5,8 eV (ca. 215 nm) um 2% in 30 mm dicken Proben zeigen, deren gegenüberliegende Oberflächen poliert und von einem KrF (248 nm) oder einem ArF Excimer-Laserstrahl (193 nm) bestrahlt wurden;

Fig. 3 ist eine schematische Darstellung eines Ofens zur Herstellung eines hochreinen synthetischen Quarzglasblockes mittels einer Knallgasflamme oder mittels des direkten Verfahrens;

Fig. 4 A und 4 B sind schematische Darstellungen eines Brennerkopfes zur Verwendung mit dem Ofen gemäß Fig. 3;

Fig. 5 ist eine schematische Darstellung eines Ofens zur Herstellung eines hochreinen synthetischen Quarzglasblockes durch Aufschmelzen einer mittels CVD-Sootverfahren hergestellten Vorform;

Fig. 6 ist eine schematische Darstellung eines Brennerkopfes zur Verwendung mit dem Ofen gemäß Fig. 5;

Fig. 7 ist eine vergrößerte Abbildung der Anordnung zwischen dem Brenner und dem zu formenden Glasblock gemäß Fig. 5;

Fig. 8A und 8B zeigen schematisch, wie Vorformen aus Glasblöcken geformt und optische Bauteile aus den erhaltenen Vorformen gefertigt werden können;

Fig. 9 und 10 sind Diagramme, die die Veränderungen der Brechungsindexverteilung entsprechend dem Herstellungsverfahren zeigen.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Die Erfinder haben herausgefunden, daß eine Erhöhung der Hydroxylgruppenkonzentration zusammen mit einer gleichzeitig vorhandenen Wasserstoffdotierung die Eigenschaft eines schlierenfreien optischen Bauteils aus hochreinem Quarzglas verbessert, einer Verschlechterung seiner optischen Eigenschaften mit der Zeit bei Bestrahlung mit UV-Hochleistungslaserstrahlen

widerstehen zu können. Man hat des weiteren festgestellt, daß zur Sicherung der gewünschten Laserstrahlungsbeständigkeit eines optischen Bauteils aus hochreinem Quarzglas nach längerer Bestrahlung mit UV-Hochleistungslaserlicht mit einer Wellenlänge von ca. 360 nm oder weniger die Hydroxylgruppenkonzentration des optischen Bauteils mindestens 50 Gew.-ppm betragen sollte. Wie die Hydroxylgruppenkonzentration die optischen Eigenschaften beeinflusst ist unklar, jedoch ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, bieten die Erfinder die folgende mögliche Erklärung:

Wenn Quarzglas über längere Zeit einem Hochleistungslaserstrahl ausgesetzt ist, brechen die chemischen Bindungen der Elemente, aus denen die Glasstruktur besteht, auf. Dies führt zu einer Abnahme der Lichtdurchlässigkeit, zum Auftreten der Absorptionsbanden und schlimmstenfalls zu Rissen. Es kann angenommen werden, daß Hydroxylgruppen, die als Netzwerkwandler bezeichnet werden, in der Mikrostruktur des Glases Spannungen abbauen. Es ist denkbar, daß die meisten Fragmente, die beim Aufbrechen chemischer Bindungen entstehen, durch die in dem Quarzglas vorhandenen Hydroxylgruppen oder durch anwesende oder diffundierende Wasserstoffatome aus den Hydroxylgruppen wieder ausheilen können und daß bei Anwesenheit großer Mengen an Hydroxylgruppen, selbst wenn chemische Bindungen gelöst werden, das Auftreten der Absorptionsbande abnimmt und sich somit die Lichtabsorption sowie die Anzahl der gelösten chemischen Bindungen verringert.

Gemäß der Erfindung müßte daher mit der Abnahme der Wellenlänge und dem Ansteigen der Energie des eingesetzten Lichts eine Erhöhung der Konzentration an Hydroxylgruppen des optischen Bauteils erfolgen. Wird zum Beispiel ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 250 nm oder weniger verwendet, sollte die Konzentration an Hydroxylgruppen vorzugsweise mindestens 100 Gew.-ppm betragen.

In bezug auf die Wasserstoffdotierung wurde festgestellt, daß es bei Verwendung eines Excimer-Laserstrahls mit kurzer Wellenlänge eine optimale Wasserstoffkonzentration gibt. Aufgrund dieser Erkenntnis wurden für verschiedene Wellenlängenbereiche der Laserstrahlen günstige Konzentrationsbereiche für die Wasserstoffdotierung bestimmt. Da kein Standardverfahren zur Bestimmung der Konzentration der Wasserstoffdotierung bekannt ist, wurden die Konzentrationen in den Proben auf zwei verschiedene Arten gemessen, wie im Anschluß ausführlich beschrieben wird.

Entsprechend der ersten Meßmethode ist es bei einem das optische Bauteil bestrahlenden Laserstrahl mit einer Wellenlänge von ca. 250 nm oder mehr ausreichend anzugeben, daß die untere Grenze der Konzentration der Wasserstoffdotierung vorzugsweise mindestens 5×10^{16}

Moleküle/cm³ beträgt, wie in Fig. 1A und B dargestellt. Andererseits wird der geeignete Bereich für die Wasserstoffkonzentration bei Bestrahlung des optischen Bauteils mit einem Laserstrahl kürzerer Wellenlänge, wie ein ArF (193 nm) Excimer-Laserstrahl, verkleinert, und die Dotierungskonzentration sollte im Bereich von 5×10^{16} Molekülen/cm³ bis 5×10^{18} Molekülen/cm³ liegen, wie in Fig. 2A und B gezeigt.

Gemäß der zweiten Meßmethode wird die Molekülkonzentration der Wasserstoffdotierung durch die Anzahl der bei Temperaturerhöhung der Probe auf 1000°C unter Vakuum freigesetzten Dotierungsmoleküle pro Flächeneinheit ausgedrückt. In diesem Fall wird die Molekülkonzentration auf einen Bereich von mindestens ca. 1×10^{20} Moleküle/m² festgelegt, wenn die Wellenlänge etwa 250 nm beträgt; bei einer Wellenlänge von weniger als ca. 200 nm soll die Konzentration vorzugsweise im Bereich von etwa 1×10^{20} bis 1×10^{23} Molekülen/m² liegen.

Weiterhin muß das mit Wasserstoff zu dotierende Quarzglas zumindest in Richtung des eingestrahnten Lichts schlierenfrei sein, vorzugsweise jedoch in drei Richtungen, von denen eine parallel und zwei senkrecht zum eingestrahnten Licht verlaufen. Während der Herstellung des Quarzglases, das, wie bereits erwähnt, eine große Anzahl an Hydroxylgruppen enthält, kommt es leicht zur Schlierenbildung. Beim Dotieren schlierenfreien Quarzglases mit Wasserstoff ist es schwierig, eine homogene Wasserstoffverteilung zu erzielen; wird diese jedoch erreicht, ist es unwahrscheinlich, daß das Glas den gewünschten Grad an Strahlungsbeständigkeit seiner optischen Eigenschaften bei der Bestrahlung mit UV-Hochleistungslaserstrahlen erreicht. Diese Annahme gründet auf der Tatsache, daß die lokale heterogene Verteilung der Hydroxylkonzentration an den Schlieren sich auf die Wasserstoffkonzentration auswirkt, die in hohem Maße von der Hydroxylkonzentration abhängt. Weist das Quarzglas Schlieren auf, wird daher bei Wärmebehandlungen wie Tempern oder Dotieren mit Wasserstoff weder sehr homogenes Quarzglas hergestellt, noch ergibt sich eine hohe UV-Beständigkeit.

Demgemäß fordert die vorliegende Erfindung die Verbindung von vier Faktoren, um die gewünschte Strahlungsbeständigkeit zu erzielen: (1) Die Verwendung von hochreinem synthetischen Quarzglas, (2) die Beseitigung von Schlieren, zumindest in Richtung des eingestrahnten Lichts, (3) das Vorhandensein einer ausreichenden Hydroxylgruppenkonzentration und (4) eine geeignete Wasserstoffdotierung. Die Aufgaben der Erfindung im weitesten Sinne werden im wesentlichen durch die Erfüllung dieser Bedingungen gelöst.

Wie oben erwähnt, wird am besten das Quarzglas höchstmöglicher Reinheit für vorliegende Erfindung verwendet. Da synthetisches Quarzglas während der Wärmebehandlung oder anderer Herstellungsstufen eines optischen Bauteils leicht verschmutzt wird, ist daher der Begriff

"hochrein" so zu verstehen, daß die Reinheit innerhalb des folgenden vertretbaren Verunreinigungsgrades liegt. Es stellte sich heraus, daß bei Erfüllung oben genannter Bedingungen eine Lösung der gestellten Aufgaben erfolgen kann, wenn der Gehalt an Verunreinigungen einem Gesamtgehalt an Li, Na und K von 150 ppb oder weniger, einem Gesamtgehalt an Mg und Ca von 100 ppb oder weniger und einem Gesamtgehalt an Ti, Cr, Fe, Ni, Cu von 50 ppb oder weniger entspricht. Vorzugsweise ist der Gehalt an Verunreinigungen derart, daß der Anteil an metallischen Verunreinigungen, die die Beständigkeit gegen Laserstrahlen beeinträchtigen können, folgender ist: $\text{Na} \leq 50 \text{ ppb}$, $\text{K} \leq 50 \text{ ppb}$, $\text{Li} \leq 50 \text{ ppb}$, $\text{Mg} \leq 10 \text{ ppb}$, $\text{Ca} \leq 10 \text{ ppb}$, $\text{Ti} \leq 10 \text{ ppb}$, $\text{Cr} \leq 10 \text{ ppb}$, $\text{Fe} \leq 10 \text{ ppb}$, $\text{Ni} \leq 10 \text{ ppb}$ und $\text{Cu} \leq 10 \text{ ppb}$. Daher ist, auch wenn eine leichte Verunreinigung während des Herstellungsverfahrens auftreten sollte, die kommerzielle Bereitstellung optischer Bauteile, die die gewünschten Aufgaben erfüllen können, immer noch möglich. Die Messung dieser metallischen Verunreinigungen kann mittels Aktivierungsanalyse oder Atom-Absorptions-Spektrometrie erfolgen.

Es gibt zwei Möglichkeiten zur Herstellung synthetischer Kieselsäure. Die erste ist das Knallgas-Hydrolyseverfahren, das zuweilen als direktes Verfahren bezeichnet wird. Fig. 3 zeigt einen geeigneten Ofen zur Herstellung synthetischer Quarzglasblöcke anhand dieses Verfahrens. Ein Brennerkopf 11 erstreckt sich durch eine Öffnung in einer Platte 12 in das Innere eines Ofens 13. Ein Fenster 14 ermöglicht die Beobachtung des Vorgangs, und durch einen Auslaß 15 können Abgase aus der Ofenkammer entweichen. Ein drehbarer Glasstab 17 ragt in einem Winkel in die Ofenkammer hinein, in dem Gase aus dem Brennerkopf auf das Stabende treffen. Die Zuführung von Wasserstoffgas erfolgt über Leitung 21; die Zuführung von gasförmigem Ausgangsmaterial zum Brenner, entweder SiCl_4 oder $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, erfolgt über Leitung 22. Die Zuführung von Sauerstoff in die Leitung des gasförmigen Ausgangsmaterials erfolgt über Leitung 23 und in den Brennerkopf über Leitung 24. Das gasförmige Ausgangsmaterial wird zum inneren Auslaß 26 des Brennerkopfes 11 (siehe Fig. 4A und 4B) geführt, der von einem äußeren Zylinder 25 umgeben ist. In einem ringförmigen Rohr 27 brennt eine vorgemischte Flamme, und die Versorgung mit Sauerstoff erfolgt durch zahlreiche ringförmig angeordnete Rohre 28. Zwischen den Rohren 28 wird Wasserstoff zugeführt. Das Ausgangsmaterial wird am Brennerkopf oxidiert und bildet Tropfen geschmolzenen Quarzglases, die an dem sich drehenden Glasstab gesammelt und gekühlt werden, um einen stabförmigen Block aus synthetischem Quarzglas zu bilden.

Die zweite Möglichkeit ist das "Chemical Vapor Deposit Soot"-Verfahren, auch CVD- oder Sootverfahren genannt. Ein geeigneter Aufbau des Ofens zur Anwendung dieses Verfahrens ist in Fig. 5 schematisch dargestellt. Ein von einem Motor 38 gedrehter Glasstab 37 ragt in eine

Ofenkammer 3', die mit einem elektrischen Heizer 39 versehen ist. Ein Brenner 1' ragt ebenfalls in Ofen 3', so daß die Brennergase auf das Stabende 37 treffen können. Helium- und Chlor können durch einen Einlaß 34 zugeführt werden, durch Auslaß 35 können Abgase aus dem Ofen entweichen. Bei diesem Verfahren werden die gasförmigen Ausgangsmaterialien SiCl_4 oder $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ zusammen mit einem Inertgas wie Argon oder Helium in Innenrohr 40 von Brenner 1' eingeführt, wie in Fig. 6 gezeigt. Innenrohr 40 wird auch Sauerstoffgas durch Einlaßrohr 43 zugeführt, und Wasserstoffgas wird durch ein dieses umhüllendes Rohr 41 zugeführt, das im Abstand "X" von Innenrohr 40 angeordnet ist. Zusätzlicher Sauerstoff wird durch ein konzentrisches Außenrohr 42 zugeführt, das im Abstand "Y" von Rohr 41 angeordnet ist. Das eingespeiste Ausgangsmaterial wird zur Bildung von Kieselsäure-"Nebel" oxidiert, der am Stabende 37 kondensiert und gesammelt wird, um einen porösen Kieselsäureblock zu bilden. Wie durch Pfeil 30 in Fig. 5 angezeigt, hat Brenner 1' die Fähigkeit zu schwingen, um seine Ausrichtung in bezug auf die Rotationsachse des sich an Stab 37 bildenden Blocks anzupassen. Auf diese Weise wird die Kontrolle der Hydroxyl- und Chlorkonzentrationsverteilung in dem Block erleichtert.

Der wichtigste Unterschied zwischen Knallgasflamme- Hydrolyseverfahren und CVD-Sootverfahren liegt in der Temperatur der Flamme, die das Ausgangsmaterial umgibt. In dem direkten Verfahren besitzt die umgebende Flamme die sehr hohe Temperatur der vorgemischten Flamme. Im CVD-Sootverfahren entspricht die Temperatur der relativ niedrigeren Temperatur der Diffusionsflamme. Das Produkt des CVD-Verfahrens wird zuweilen einer Trocknungsbehandlung in einer chlorhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur von ca. 800°C für eine Dauer von etwa 10 Stunden unterzogen.

Wie in Fig. 7 gezeigt, ist die Achse des sich bildenden Glasblocks in bezug auf Brennerkopf 1' geneigt. Die Hydroxylgruppenkonzentration ist im Zentrum der Flamme höher. Trifft das Zentrum der Flamme auf den Rand des Glasblocks, ist die Hydroxylgruppenkonzentration des entstehenden Blocks am Rand größer als im Zentrum und ergibt somit eine konkave Kurve der Hydroxylgruppenverteilung. Wird das Flammenzentrum auf das Zentrum des Blocks gerichtet, ist dort die Hydroxylgruppenkonzentration höher als am Rand und ergibt eine konvexe Kurve der Hydroxylgruppenverteilung.

In Fig. 8A und 8B wird schematisch dargestellt, wie durch Zerschneiden des Glasblocks 1' die Glasvorform 1 entsteht. Im unteren Bereich jeder Abbildung wird gezeigt, daß die Hydroxylgruppenverteilung innerhalb der Vorform nicht gleichmäßig verläuft, sie ist stattdessen im Zentrum der Vorform niedriger als im äußeren Bereich. Dies wird beim Bilden des Blocks

durch Ausrichten des Brenners auf den äußeren Bereich erzielt. Der gegenteilige Effekt, d.h. eine Hydroxylgruppenkonzentration, die im Zentrum größer ist als im äußeren Bereich, kann durch Ausrichten des Brenners auf das Zentrum des sich bildenden Blocks erreicht werden. In Fig. 8B erfolgt ebenfalls eine Änderung der Chlorverteilung, jedoch in entgegengesetzter Richtung, d.h. die Konzentration ist im Zentrum der Vorform höher als im äußeren Bereich. Dies wird durch die Verwendung eines Gasgemisches erzielt, das einen geringfügig höheren Wasserstoffanteil und einen geringfügig niedrigeren Sauerstoffanteil aufweist. Der gegenteilige Effekt, d.h. eine Chlorkonzentration, die im äußeren Bereich der Vorform höher ist als im Zentrum, kann durch die Verwendung eines Gasgemisches mit geringfügig niedrigerem Wasserstoffanteil und geringfügig höherem Sauerstoffanteil erzielt werden. Ergibt die Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration eine konvexe Kurve (hoch im Zentrum und gering im äußeren Bereich), können durch die Umkehrung der Wasserstoff-Sauerstoff-Verhältnisse ähnliche Verteilungen der Chlorkonzentration erreicht werden. Das Arbeiten mit einem Gasgemisch, das einen geringfügig höheren H_2 -Anteil und einen geringfügig niedrigeren O_2 -Anteil besitzt, ist im allgemeinen einfacher. Das Gasmischungsverhältnis kann beim Bilden des Glasblocks zunehmend verändert werden, um die Chlorkonzentrationsverteilung anzupassen. Durch konventionelles Schneiden, Abschleifen und Bearbeiten der Oberfläche kann aus jeder Vorform eine Vielzahl optischer Bauteile (2A, 2B, 2C etc.) gebildet werden.

Die Kontrolle der Konzentrationsverteilungen von Hydroxylgruppen und Chlor im synthetischen Quarzglasblock kann nicht nur durch Einstellen des Mischungsverhältnisses von gasförmigem Ausgangsmaterial und Knallgas erfolgen, sondern zum Beispiel auch durch Anpassung der Form oder der Anordnung des Brenners in der Herstellungsvorrichtung, wie oben beschrieben. In einigen Fällen treten in dem Ausgangsmaterial aus synthetischem Quarzglas Sauerstoffdefekte auf, die entweder auf Unterschiede zwischen den Herstellungsverfahren, zum Beispiel zwischen dem CVD-Sootverfahren und dem Knallgasflamme-Hydrolyseverfahren, oder auf die Herstellungsbedingungen zurückzuführen sind. Es wurde festgestellt, daß sich bei synthetischem Quarzglas mit Sauerstoffdefekten in der Netzwerkstruktur (SiO_2) beim Dotieren mit Wasserstoff in erhitzter Atmosphäre die Sauerstoffdefekte verstärkt haben. Dabei führt die Bestrahlung mit Laserstrahlen zu einer schnelleren Schädigung der optischen Eigenschaften. Daher wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eine Wärmebehandlung unter oben genannter Atmosphäre durchgeführt, um Sauerstoffdefekte in dem optischen Bauteil vor dem Dotieren mit Wasserstoff zu beseitigen.

Der Grund für eine nachteilige Auswirkung vorhandener Sauerstoffdefekte auf die optischen Eigenschaften ist nicht bekannt. Ohne jedoch an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, wird folgende Erklärung für möglich gehalten: Der gemeinsame Einfluß von Verunreinigungen und in der Glasstruktur vorhandenen Sauerstoffdefekten schwächt die chemischen Bindungen zwischen den netzwerkbildenden Elementen im Vergleich zu den chemischen Bindungen zwischen den Elementen eines idealen Quarzglas. Auf diese Weise brechen die Bindungen zwischen den Elementen bei längerer Bestrahlung mit einem UV-Hochleistungslaserstrahl leichter auf, und es treten daher Veränderungen in der Glasstruktur auf, die eine Schädigung der optischen Eigenschaften des Glases verursachen.

Der hierbei gebrauchte Begriff "im wesentlichen frei von Sauerstoffdefekten" soll bedeuten, daß die Konzentrationen an Sauerstofffehlstellen und überschüssigem Sauerstoff (peroxy-Verbindungen) in der Glasstruktur, gemessen mit der Methode von Shelby, "Reaction of hydrogen with hydroxyl-free vitreous silica", J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 5 (Mai 1980), pp. 2589-2593, unter den Detektionsgrenzen liegen und daß quantitativ die Anzahl an unter- oder überschüssigen Sauerstoffatome in der Glasstruktur (SiO_2) nicht höher ist als etwa 10^{17} pro Gramm Glas. Nach der Methode von Shelby erfolgt die quantitative Messung der Konzentration an überschüssigem Sauerstoff in den Sauerstoffüberschußdefekten durch die Bestimmung der unterschiedlichen Infrarot-Absorption der Hydroxylgruppen vor und nach der Reaktion von überschüssigem Sauerstoff mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen von 500 bis 850°C. Die Anwesenheit von Sauerstoffüberschußdefekten kann durch die Abnahme der UV-Lichtdurchlässigkeit detektiert werden, die anhand einer Absorptionsbande bei 3,8 eV (325 nm) gezeigt wird. Die quantitative Messung der Konzentration an fehlendem Sauerstoff in den Sauerstoffmangeldefekten kann mit Vakuum-UV erfolgen, wie von H. Hosono et al., "Structural Defects and Vacuum UV Absorption in High Purity Synthetic Silica Glasses", Ceramics, Vol. 22 (1987), No. 12, pp.

1047-1051, vorgeschlagen. Dies geschieht durch die Bestimmung des Absorptions-Peaks bei 7,6 eV (163 nm), der bei der Reaktion von Sauerstoffmangeldefekten mit Sauerstoffgas bei hohen Temperaturen abnimmt. Siehe hierzu auch H. Imai et al., "UV and VUV optical Absorption due to Intrinsic and Laser Induced Defects in Synthetic Silica Glasses", The Physics and Technology of Amorphous SiO_2 , LesArcs, Frankreich (29. Juni - 03. Juli 1987). Sauerstoffmangeldefekte können auch durch Photolumineszenz detektiert werden, die bei ca. 4,3 eV bei Bestrahlung der Probe mit einem 5 eV (248 nm)-KrF-Excimer-Laserstrahl emittiert wird.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein optisches Bauteil bereitgestellt, das trotz der fiktiven Temperaturverteilung, die während der Wärmebehandlung

des Glases entsteht, aus dem das Bauteil gebildet wird, eine hohe optische Homogenität aufweist. In dieser bevorzugten Ausführungsform ist der Brechungsindex durch Kompensation oder gegenseitiges Ausgleichen zweier Faktoren, die zur Erzeugung ungleichmäßiger Brechungsindexverteilungen neigen, vereinheitlicht. Der erste Faktor ist die fiktive Temperaturverteilung, die während des Temperns nicht zu vermeiden ist. Der zweite Faktor ist die Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration, die durch kontrolliertes Einstellen der Hydroxylgruppenverteilung erzeugt wird.

Obgleich in der Theorie ein einheitlicher Brechungsindex durch Erreichen einer gleichmäßigen fiktiven Temperaturverteilung erzielt werden könnte, ist in der Praxis diese Voraussetzung nicht zu erfüllen. Da, wie oben erwähnt, das Erwärmen bzw. Abkühlen einer hochreinen synthetischen Quarzglasmasse mit homogener Zusammensetzung zu einer sich abhängig von der fiktiven Temperaturverteilung ändernden Brechungsindexverteilung führt, wird eine Brechungsindexverteilung erzeugt, die einer vom zentralen Bereich der Glasmasse zum äußeren Bereich progressiv ansteigenden Kurve entspricht, d.h. eine axial symmetrische Brechungsindexverteilung mit konkaver Form, wie in den Kurven (C) von Fig. 9 dargestellt.

Zum Ausgleichen der durch die fiktive Temperaturverteilung erzeugten Brechungsindexverteilung und zum Erzeugen einer homogenen Brechungsindexverteilung, wie in (A) von Fig. 9 gezeigt, muß die zu tempernde Quarzglasmasse eine Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration aufweisen, die eine umgekehrte Brechungsindexverteilung erzeugt, d.h. eine axial symmetrische Brechungsindexverteilung mit konvexer Form, die vom zentralen Bereich zum äußeren Bereich abnimmt, wie in den Kurven (B) von Fig. 9 dargestellt. Die Messung der Hydroxylgruppenkonzentration in Quarzglas kann nach der Methode von D.M. Dodd et al., "Optical Determinations of OH in Fused Silica", (1966), p. 3911, anhand von IR-Absorptions-Spektroskopie erfolgen. Da zwischen der Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration und der Brechungsindexverteilung ein umgekehrter Zusammenhang besteht, wird durch die Auswahl eines konkaven Gradienten der Hydroxylgruppenkonzentration eine Brechungsindexverteilung (B) erzeugt, die die durch die soeben erwähnte fiktive Temperaturverteilung erzeugte Brechungsindexverteilung (C) ausgleichen kann. Durch diese Kompensation oder diesen Ausgleich werden die erwünschten Wirkungen der vorliegenden Erfindung ermöglicht.

Da außerdem die Beständigkeit gegen Laserstrahlen nicht nur von der Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration, sondern auch von dem Gehalt an Hydroxylgruppen abhängt, wie oben beschrieben, es sei denn, das Glas verfüge sowohl über einen ausreichenden Gehalt an Hydroxylgruppen als auch über eine geeignete Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration,

kann die Herstellung optischer Bauteile, die die gewünschte optische Homogenität sowie die gewünschte Strahlungsbeständigkeit aufweisen, nicht erreicht werden.

Obwohl die vorliegende Erfindung im wesentlichen die Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration nutzt, um einen effektiven Ausgleich für die durch die fiktive Temperaturverteilung hervorgerufene Brechungsindexverteilung zu schaffen, und das verwendete synthetische Quarzglas in vielen Fällen aus dem hochreinen Ausgangsmaterial Siliziumtetrachlorid hergestellt wurde, ist neben den Hydroxylgruppen auch eine gewisse Menge an Cl vorhanden. Somit kann es schwierig sein, Veränderungen im Brechungsindex zu unterdrücken, d.h. einen gleichmäßigen Brechungsindex zu erhalten, ohne auch den Einfluß des Chlors zu berücksichtigen. Die Chlorkonzentration in Quarzglas kann zur Bestimmung von Chlor als Silberchlorid mittels des nephelometrischen Verfahrens gemessen werden. Entsprechend werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung drei Hauptfaktoren betrachtet, die den Brechungsindex beeinflussen; diese sind fiktive Temperatur, Hydroxylgruppenkonzentration und Chlorkonzentration. Durch die Kontrolle der Verteilung jeder dieser drei Faktoren können Veränderungen im Brechungsindex wirksamer unterdrückt werden. Die vorliegende Erfindung stellt Vorformen bereit, in denen sowohl die Hydroxylgruppen- als auch die Chlorkonzentration progressiv vom inneren zum äußeren Bereich ohne Wendepunkt variieren, wie in Fig. 10 dargestellt.

Da, wie oben erwähnt, das Erwärmen/Kühlen des synthetischen hochreinen Quarzglases mit einheitlicher Zusammensetzung zu einer von der fiktiven Temperaturverteilung abhängigen Veränderung der Brechungsindexverteilung führt, erzeugt das Tempern eine Brechungsindexverteilung entlang einer progressiv vom inneren zum äußeren Bereich der Glasmasse ansteigenden Kurve, d.h. eine axial symmetrische Brechungsindexverteilung mit konkaver Form, wie in den Kurven (C) in Fig. 10 ersichtlich. Um daher durch einen Ausgleich der durch die fiktive Temperaturverteilung erzeugten Verteilung (C) einen gleichmäßigen Brechungsindex gemäß (A) zu erhalten, muß die zu tempernde Glasmasse eine umgekehrte Brechungsindexverteilung aufweisen, die durch die Verteilung der Hydroxylgruppen- sowie der Chlorkonzentration bestimmt ist, d.h. eine axial symmetrische Brechungsindexverteilung mit konvexer Form, die vom inneren zum äußeren Bereich abnimmt, wie anhand der Kurven (B) für die Proben Nr. 31 bis 33 in Fig. 10 dargestellt. Entsprechend sind in Vorformen dieser Ausführungsform der Erfindung die Hydroxylgruppen- und die Chlorkonzentration nacheinander ohne Wendepunkt vom inneren zum äußeren Bereich verändert, wobei die Brechungsindexverteilung, in einem Querschnitt durch das Bauteil gesehen, die Form erhält, wie sie in (B) gezeigt wird.

Wie in Fig. 10 ersichtlich, besteht ein umgekehrter Zusammenhang zwischen der Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration und der Brechungsindexverteilung. Andererseits besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Verteilung der Chlorkonzentration und der Brechungsindexverteilung. Daher ist es möglich, durch Auswahl einer Kombination der Verteilungen von Hydroxylgruppen- und Chlorkonzentration gemäß Kurven Nr. 31, 32 und 33 in Fig. 10, eine Brechungsindexverteilung (B) zu erzeugen, die die durch fiktive Temperaturverteilung hervorgerufene Brechungsindexverteilung (C) kompensiert bzw. ausgleicht. Somit können Vorformen zur Verfügung gestellt werden, die eine Inhomogenität des Brechungsindex (δn) von 2×10^{-6} oder weniger aufweisen und die sehr gut geeignet sind für optische Bauteile zur Verwendung mit kurzwelligen Laserstrahlen, insbesondere Excimer-Laserstrahlen.

Weitere Einzelheiten der Erfindung sind aus den folgenden nicht-beschränkenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiele

I. Beispiele für synthetisches Quarzglas und Verfahren für seine Herstellung

Zur Herstellung von hochreinem synthetischen Quarzglas wurde Siliziumtetrachlorid als Ausgangsmaterial zur Beseitigung von Verunreinigungen destilliert und in einem Behälter aus Edelstahl gelagert, der mit Fluor-Kohlenwasserstoff-Harz ("DuPont-Teflon") ausgekleidet war. Das erhaltene hochreine Siliziumtetrachlorid wurde mittels Knallgasflamme-Hydrolyseverfahren und CVD-Sootverfahren zur Herstellung von hochreinen Quarzglasblöcken verwendet.

Jeder hergestellte Glasblock wies starke Schlieren auf und zeigte somit eine hohe Doppelbrechung. Um die Glasblöcke als geeignete optische Bauteile verwenden zu können, müssen sie zur Beseitigung der Schlieren und zur Verringerung der Doppelbrechung getempert oder wärmebehandelt werden. Normalerweise sollte die Doppelbrechung auf 5 nm/cm oder weniger reduziert werden.

Die Inhomogenität des Brechungsindex (δn) jedes Glasblocks wurde mit einem Interferometer unter Verwendung von He-Ne-Laserstrahlen mit einer Wellenlänge von 633 nm gemessen, und sie beträgt ca. 2×10^{-4} .

Dann wurden die Glasblöcke mittels eines "floating zone"-Verfahrens homogenisiert, wie in US-Patent Nr. 2.904.713; 3.128.166; 3.128.169 und 3.485.613 beschrieben. Die Glasblöcke

wurden erhitzt und zu Quarzglasstäben mit dem gewünschten Durchmesser gestreckt. Jeder Stab wurde durch Spannen in eine Drehbank gehalten. Dann wurde der Stab oberhalb des Erweichungspunktes des Quarzglases mit einem Mehrfach-Gasbrenner erhitzt. Während des Erweichungsvorgangs wurde der Stab verdrillt, bis die Schlieren in dem Stab beseitigt waren und somit ein in drei Richtungen schlierenfreier Stab erhalten wurde.

Die schlierenfreien Stäbe wurden unter Erhitzen in beliebige Formen gebracht, um in drei Richtungen schlierenfreie Glasblöcke zu erhalten, in denen die Inhomogenität des Brechungsindex (δn) auf nicht mehr als 2×10^{-8} gehalten wurde.

Die Glasblöcke wurden in einem sehr sauberen Ofen angeordnet, der über einen Wolfram-Heizer mit einer Edstahlummantelung verfügt, und in einer Vakuumatmosphäre von weniger als 0,1 Atmosphärendruck entgast, wobei sie auf 200 bis 1000°C, vorzugsweise auf 600 bis 800°C, erhitzt und anschließend gekühlt wurden. Zweckmäßigerweise wird diese Behandlung im folgenden als Entgasung bezeichnet. Die entgasten Glasblöcke wurden dann in einer Inertgasatmosphäre unter Normaldruck in demselben elektrischen Ofen auf ca. 1100°C erhitzt/gekühlt, um das Tempern durchzuführen, wobei Glasblöcke hergestellt wurden, die den Vorformen der vorliegenden Erfindung entsprachen. Der Grund für die Verwendung einer Wärmebehandlungstemperatur von ca. 1100°C für das Tempern liegt darin, daß man davon ausging, daß die untere Entspannungstemperatur von synthetischem Quarzglas bei ca. 1020 °C und die obere Entspannungstemperatur bei ca. 1120°C liegt, und es wurde als sehr wirksam betrachtet, die Wärmebehandlung in dem Temperaturbereich durchzuführen, in dem der Glasübergangsbereich von 1020 bis 1120°C enthalten ist, um beispielsweise innere Spannungen zu beseitigen. Der Gehalt an Alkalimetallen Li, Na und K, an Erdalkalimetallen Mg und Ca und an Übergangsmetallen Ti, Cr, Fe, Ni und Cu der wärmebehandelten Glasblöcke wurde analysiert, und die erhaltenen Werte unter Nr. 1 und 11 der folgenden Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1

Analyse der Verunreinigungen (Gew.-ppb)

Probe Nr.	Nr.1, 11	Nr. 18	Nr. 6
Li	<50	<50	<50
Na	<50	360	110

K	<50	220	50
Mg	<10	120	50
Ca	<10	80	40
Ti	<10	<10	<10
Cr	<10	60	30
Fe	<10	240	40
Ni	<10	<10	<10
Cu	<10	<10	<10

In keinem der Glasblöcke war der Gesamtgehalt an Li, Na und K höher als 150 ppb; der Gesamtgehalt an Mg und Ca höher als 100 ppb und der Gesamtgehalt an Ti, Cr, Fe, Ni und Cu höher als 50 ppb. Dies zeigt, daß hohe Reinheit beibehalten wurde.

Das Glas wurde in Stücke der gewünschten Größe geschnitten und die Wasserstoffmolekülkonzentration gemessen. Wie oben erwähnt, hat sich bisher kein Standardverfahren zur Messung der Wasserstoffmolekülkonzentration von Glasvorformen durchgesetzt, jedoch sind zwei Verfahren bekannt. Das erste wird in Khotimchenko et al., "Determining the Content of Hydrogen Dissolved in Quartz Glass Using the Methods of Raman Scattering and Mass Spectrometry", Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol. 46, Nr. 6, pp. 987 bis 991, Juni 1987, beschrieben, wobei das Verhältnis der Streuintensität I bei 4135 cm^{-1} und 800 cm^{-1} mittels "an argon laser Raman scattering spectrophotometer" (Argon-Laser-Ramanstreuungs-Spektrophotometer) bestimmt wird, und die Wasserstoffkonzentration C (H_2 -Moleküle/ cm^3 Glas) anhand der folgenden Gleichung berechnet wird:

$$C = I(4135\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1}) \times k$$

wobei $k = 1,22 \times 10^{21}$ (Konstante).

Bei dem zweiten Verfahren wird durch Schneiden der Glasvorform in ein Stück mit den Abmessungen $40 \times 20 \times t$ mm und durch Polieren der gegenüberliegenden Oberflächen eine Probe hergestellt. Dann wird gemäß dem Verfahren von Morimoto, "Gases Released from Silica Glass", pp. 16 - 25, die Probe in eine Quarzglaskammer in einen Ofen gelegt, der an zwei Turbomolekular-Pumpen angeschlossen ist, um eine Vakuumatmosphäre bis hinunter auf 1×10^{-7} Pa zu erzeugen. Dabei wird die Temperatur bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $4^\circ\text{C}/\text{min}$. auf 1000°C erhöht und für 2 Stunden auf 1000°C gehalten. Während des Erhitzens wird der Gesamtdruck der evakuierten Gase mit einem eingebauten Druckmeßinstrument gemessen, die Messung des Partialdrucks erfolgt mit Massenspektrometern. Die freigesetzten Gase werden einem Quadrupol-Gas-Massenspektrometer zugeführt, so daß die Mengen an freigesetzten

Gasen direkt gemessen werden können. Die Menge jedes freigesetzten Gases wird integriert als Produkt aus gemessenem Druck und Zeit. Der Gasgehalt in der dünnen Probe wird durch das Gasvolumen pro Flächeneinheit der Probe ausgedrückt.

In diesem Beispiel wurden die Messungen mittels beider Verfahren unter Verwendung eines Ar-Laser-Raman-Spektrometers, Typ NR-1100, hergestellt von Japan Spectroscopic Co., Ltd., und eines Massenspektrometers (Anordnung wie von Morimoto beschrieben), durchgeführt.

Dann wurde jede Probe, die aus Vorformen hochreinen synthetischen Quarzglas erhalten wurde, die mittels Knallgasflamme-Hydrolyseverfahren (direktes Verfahren) und CVD-Verfahren (Sootverfahren) erzeugt und zur Beseitigung von Restspannungen im Quarzglas getempert wurden, in Stücke mit den Abmessungen $40 \times 30 \times t \ 30$ mm geschnitten und die gegenüberliegenden Oberflächen fein poliert, um aus jeder Probe mindestens zwei quasi-optische Bauteile als Teststücke zum Testen mit Excimer-Laserstrahlen herzustellen.

Ein Stück jeder Probe wurde mit einem gepulsten KrF Excimer-Laserstrahl (248 nm) mit einer Pulsenergiedichte von $400 \text{ (mJ/cm}^2 \text{ Puls)}$ und einer Frequenz von 100 Hz bestrahlt, wobei die Änderung der Durchlässigkeit eines Lichts von 5,8 eV (ca. 215 nm) über längere Zeit mit einem UV-Spektrophotometer zur Detektion der E'-Center-Absorptionsbande gemessen wurde. Die Anzahl der eingestrahlt Pulse bis zu einer Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% in jeder Probe wurde bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der Wasserstoffkonzentration und der Gesamtanzahl eingestrahlt Pulse bis zu einer Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% ist für jede Probe in Fig. 1A und 1B aufgetragen.

Das zweite Stück jeder Probe wurde mit einem ArF Excimer-Laserstrahl (193 nm) bestrahlt, der eine kürzere Wellenlänge als der KrF Excimer-Laserstrahl (248 nm) aufweist. Die Gesamtanzahl eingestrahlt Pulse bis zu einer Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% wurde mit einer Pulsenergiedichte von $100 \text{ (mJ/cm}^2 \text{ Puls)}$ und unter den oben genannten zusätzlichen Bedingungen gemessen. Der Zusammenhang zwischen der Anzahl eingestrahlt Pulse bis zu einer Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% und der Wasserstoffkonzentration ist für jede Probe in Fig. 2A und B aufgetragen.

Es wurde festgestellt, daß die Strahlungsbeständigkeit nicht zufriedenstellend war, trotz hoher Reinheit des Teststückes. Wie man sehen kann, war die Gesamtanzahl der eingestrahlt Pulse bis zu einer Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% in jeder einzelnen Probe aus synthetischem Quarzglas (Probe Nr. 1 und 11) kleiner als 1×10^5 (Pulse), was die Mindestbelastbarkeit darstellt, die ein optisches Bauteil aufweisen sollte.

Die Wirkung der Wasserstoffdotierung auf die Strahlungsbeständigkeit des Glases nach der Bestrahlung mit einem Laserstrahl wurde ebenfalls anhand getemperter Glasblöcke untersucht, die zuvor in einer unter Druck befindlichen Atmosphäre mit Wasserstoff dotiert wurden. Um die Glasblöcke mit Wasserstoff zu dotieren, wurden die entgasten Glasblöcke unter einer Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von ca. 10 kg/cm^2 in einem sauberen elektrischen Ofen mit Edelstahlmantelung getempert und die Wasserstoffkonzentration der erhaltenen Glasblöcke und die Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse bis zu einer Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% bei 5,8 eV (ca. 215 nm) gemessen. Der Zusammenhang zwischen der Wasserstoffkonzentration und der Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse bis zu einer Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% wurde in Fig. 1A und B sowie Fig. 2A und B aufgetragen. Die Ergebnisse zeigten, daß die Beständigkeit gegen UV-Laserstrahlen der Teststücke, die aus dem hochreinen mittels Flamme-Hydrolyseverfahren hergestellten Glasblock gefertigt wurden, höher war. Bei Probe Nr. 12, die anhand des CVD-Sootverfahrens hergestellt wurde, war die Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse nicht höher als 1×10^5 (Pulse), d.h. die gewünschte Laserstrahlungsbeständigkeit konnte nicht erhalten werden. Die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zwischen dem mittels Flamme-Hydrolyseverfahren hergestellten Glasblock und dem mittels CVD-Sootverfahren und Dehydrierung hergestellten Glasblock wurden bestimmt, und dabei stellte sich heraus, daß die Hydroxylgruppenkonzentration des mittels Flamme-Hydrolyseverfahren hergestellten Glasblocks beträchtlich höher war als die Hydroxylgruppenkonzentration des mittels CVD-Sootverfahren hergestellten Glasblocks. Der in den Glasblöcken vorhandene Hydroxylgruppengehalt wurde unter Verwendung eines NIR-Spektrophotometers, Typ UVIDEC-590, bestimmt, hergestellt von Japan Spectroscopic Co., Ltd. Bei den mittels Knallgasflamme-Hydrolyseverfahren hergestellten Glasblöcken wurde festgestellt, daß sie einen Hydroxylgruppengehalt von 800 Gew.-ppm aufweisen, während die mittels CVD-Sootverfahren hergestellten Glasblöcke über einen Hydroxylgruppengehalt von 5 Gew.-ppm oder weniger verfügen. Deshalb wurden Glasblöcke mit höheren Hydroxylgruppenkonzentrationen (Probe Nr. 14, 15 und 16) mittels CVD-Verfahren durch Einstellen der Bedingungen des Knallgasflammeverfahrens hergestellt und der Zusammenhang zwischen Hydroxylgruppenkonzentration und Beständigkeit gegen UV-Laserstrahlen untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Laserstrahlungsbeständigkeit von der Hydroxylgruppenkonzentration abhängt und die Laserstrahlungsbeständigkeit gering war, sofern die Hydroxylgruppenkonzentration nicht mindestens 50 ppm, vorzugsweise mindestens 100 ppm betrug.

Weiterhin wurde die Wirkung der Konzentration von dotiertem Wasserstoff bei verschiedenen Wasserstoff-Druckbedingungen untersucht. Es wurde festgestellt, daß insbesondere bei der Verwendung von Excimer-Laserstrahlen mit hoher Energiedichte und kurzer Wellenlänge gute Strahlungsbeständigkeit von dem Vorhandensein einer ausreichenden Konzentration von dotiertem Wasserstoff abhängt, um eine Abnahme der Lichtdurchlässigkeit über längere Zeit zu vermeiden.

Sauerstoffmangel- und Sauerstoffüberschußdefekte wurden durch die Messung der jeweiligen Absorptionsbanden bestimmt, unter Verwendung eines UVIDEC-610 UV-Spektrophotometers und eines VuV-200 UV-Vakuum-Spektrophotometers, beide hergestellt von Japan Spectroscopic Co., Ltd.

Die charakteristischen Werte der Teststücke sind aus den folgenden Tabellen 2A und 2B ersichtlich:

Tabelle 2A

Physikalische Eigenschaften der mittels Flamme-Hydrolyseverfahren hergestellten Proben

Experiment Nr.	1	2	3	4	6	7	8
Hydroxylgruppen-Konz. (ppm)	800	800	800	800	800	400	1.200
Reinheitsgrad	hoch	hoch	hoch	hoch	niedrig	hoch	hoch
Lichtdurchlässigkeit vor der Bestrahlung @ 215 nm '30 nm (%)	> 99,9	> 99,9	> 99,9	> 99,9	99,5	> 99,9	> 99,9
freigesetztes H ₂ -Gas unter Vakuum @ 1000°C (Moleküle/m ³)	< 1x10 ¹⁹	3x10 ²¹	3x10 ²⁰	2x10 ²²	4x10 ²¹	3x10 ²¹	4x10 ²¹
H ₂ -Konzentration (Moleküle/cm ³)	< 1x10 ¹⁶	4x10 ¹⁸	4x10 ¹⁷	4x10 ¹⁹	4x10 ¹⁸	4x10 ¹⁸	4x10 ¹⁸
Sauerstoffmangeldefekte	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Sauerstoffüberschussdefekte	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Beständigkeit gegen KrF Excimer-Laserstrahlen	schlecht	hervorragend	hervorragend	hervorragend	schlecht	hervorragend	hervorragend
Pulse @ 215 nm bis zur 2%igen Abnahme der Lichtdurchl.	1x10 ⁴	3x10 ⁵	1x10 ⁶	3x10 ⁶	5x10 ⁴	2x10 ⁶	8x10 ⁶
Relative Fluoreszenz- Intensität @ 650 nm	100	1	1	1	30	1	1
Beständigkeit gegen ArF Excimer-Laserstrahlen	schlecht	hervorragend	hervorragend	durchschnittlich	schlecht	hervorragend	hervorragend
Pulse @ 215 nm bis zur 2%igen Abnahme der Lichtdurchl.	1x10 ⁴	1x10 ⁶	5x10 ⁶	2x10 ⁵	2x10 ⁴	4x10 ⁶	8x10 ⁵
Relative Fluoreszenz- Intensität @ 650 nm	100	1	1	10	50	1	1

Tabelle 2B

Physikalische Eigenschaften der mittels CVD-Sootverfahren hergestellten Proben

Experiment Nr.	11	12	13	14	15	16	17
Hydroxygruppen-Konz. (ppm)	< 5	< 5	50	200	400	200	200
Reinheitsgrad	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch
Lichtdurchlässigkeit vor der Bestrahlung @ 215 nm '30 mm (%)	> 99,9	> 99,9	> 99,9	> 99,9	> 99,9	> 99,9	<--
freigesetztes H ₂ -Gas unter Vakuum @ 1000°C (Moleküle/m ²)	<1x10 ¹⁹	4x10 ²¹	4x10 ²¹	3x10 ²¹	4x10 ²¹	4x10 ²⁰	2x10 ²²
H ₂ -Konzentration (Moleküle/cm ³)	<1x10 ¹⁶	4x10 ¹⁸	4x10 ¹⁸	5x10 ¹⁸	4x10 ¹⁸	5x10 ¹⁷	4x10 ¹⁹
Sauerstoffmangeldefekte	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Sauerstoffüberschussdefekte	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Beständigkeit gegen KrF Excimer-Laserstrahlen	schlecht	schlecht	durchschnittlich	hervorragend	hervorragend	hervorragend	hervorragend
Pulse @ 215 nm bis zur 2%igen Abnahme der Lichtdurchl.	1x10 ⁴	1x10 ⁴	2x10 ⁵	5x10 ⁵	4x10 ⁵	2x10 ⁵	5x10 ⁵
Relative Fluoreszenz- Intensität @ 650 nm	100	1.000	10	1	1	1	1
Beständigkeit gegen ArF Excimer-Laserstrahlen	schlecht	schlecht	durchschnittlich	hervorragend	hervorragend	hervorragend	durchschnittlich
Pulse @ 215 nm bis zur 2%igen Abnahme der Lichtdurchl.	1x10 ⁴	1x10 ⁴	4x10 ⁵	3x10 ⁵	2x10 ⁵	5x10 ⁵	2x10 ⁵
Relative Fluoreszenz- Intensität @ 650 nm	100	1.000	5	1	1	1	10

(Fortsetzung der Tabelle auf nächster Seite)

Tabelle 2B (Fortsetzung)

Physikalische Eigenschaften der mittels CVD-Sootverfahren hergestellten Proben

Experiment Nr.	18	19	20
Hydroxygruppen-Konz. (ppm)	200	200	200
Reinheitsgrad	niedrig	hoch	hoch
Lichtdurchlässigkeit vor der Bestrahlung @ 215 nm ' 30 mm (%)	99	>99,9	>99,9
freigesetztes H ₂ -Gas unter Vakuum @ 1000°C (Moleküle/m ³)	3x10 ²¹	4x10 ²¹	4x10 ²¹
H ₂ -Konzentration (Moleküle/cm ³)	4x10 ¹⁸	4x10 ¹⁸	4x10 ¹⁸
Sauerstoffmangeldefekte	keine	Defekt	keine
Sauerstoffüberschussdefekte	keine	keine	keine
Beständigkeit gegen KrF Excimer-Laserstrahlen	schlecht	schlecht	hervorragend
Pulse @ 215 nm bis zur 2%igen Abnahme der Lichtdurchl.	1x10 ⁴	5x10 ⁴	2x10 ⁶
Relative Fluoreszenz- Intensität @ 650 nm	1.000	1	1
Beständigkeit gegen ArF Excimer-Laserstrahlen	schlecht	schlecht	hervorragend
Pulse @ 215 nm bis zur 2%igen Abnahme der Lichtdurchl.	1x10 ⁴	3x10 ⁴	2x10 ⁶
Relative Fluoreszenz- Intensität @ 650 nm	1.000	1	1

Bei der Untersuchung der Unterschiede zwischen den chemischen Eigenschaften der hochreinen Glasblöcke, die anhand des Knallgasflamme-Hydrolyseverfahrens und des CVD-Sootverfahrens hergestellt wurden, stellte sich heraus, daß der Hydroxylgruppengehalt der mittels Knallgasflamme-Hydrolyse hergestellten Glasblöcke sehr hoch war. Daher wurde bei der Herstellung von hochreinem synthetischen Quarzglas mittels CVD-Verfahren das Mischungsverhältnis des gasförmigen Siliziumtetrachlorid- Ausgangsmaterials und der Knallgasflamme derart eingestellt, daß Glasblöcke mit einem Hydroxylgruppengehalt von 50 Gew.-ppm, 200 Gew.-ppm und 400 Gew.-ppm erzeugt werden konnten (entsprechend Probe Nr. 13, 14 und 15). Nach dem Entgasen der erhaltenen Glasblöcke, wie oben beschrieben, wurden diese gleichzeitig getempert und mit Wasserstoff dotiert. Die Wasserstoffkonzentration der erhaltenen Glasblöcke und die Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse bis zu einer Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% wurden anhand oben beschriebener Methode gemessen.

Bei Glasblöcken mit einem Hydroxylgruppengehalt von 50 Gew.-ppm, die mit einem KrF Excimer-Laserstrahl bestrahlt wurden, betrug die Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse etwa 1×10^5 bis 1×10^6 (Pulse), d.h. die minimale Laserstrahlungsbeständigkeit konnte erreicht werden. Bei Glasblöcken mit einem Hydroxylgruppengehalt von nicht weniger als 200 Gew.-ppm, die mit einem KrF oder ArF Excimer-Laserstrahl bestrahlt wurden, betrug die Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse nicht weniger als 1×10^6 (Pulse), d.h. es konnte eine sehr vorteilhafte Laserstrahlungsbeständigkeit erreicht werden. Diese Untersuchungen zeigen, daß die Beständigkeit gegen UV-Laserstrahlen mit kurzer Wellenlänge bei vorhandenem Wasserstoffgas vom Hydroxylgruppengehalt abhängt.

Des weiteren wurde bei der Herstellung von hochreinen Glasblöcken mit einem erhöhten Hydroxylgruppengehalt von 1200 Gew.-ppm (Probe Nr. 8) mittels Flamme-Hydrolyseverfahren und durch Wärmebehandlung, wie oben beschrieben, eine sehr gute Laserstrahlungsbeständigkeit erzielt.

Um den Zusammenhang zwischen Laserstrahlungsbeständigkeit und der Konzentration von dotiertem Wasserstoff für Proben mit einem Hydroxylgruppengehalt von 200 Gew.-ppm zu bestätigen, die entweder mittels CVD-Sootverfahren oder Knallgasflamme-Hydrolyseverfahren hergestellt wurden, wurden Glasblöcke anhand eines Verfahrens erzeugt, das gleichzeitiges Tempern und Dotieren mit Wasserstoff unter Druckbedingungen vorsah, d.h. bei Normaldruck, einem Druck von 10 Atmosphären (atm.) bzw. einem Druck von 100 atm. Bei jeder Probe erfolgt die Messung der Wasserstoffkonzentration sowie der Gesamtanzahl der eingestrahelten

Pulse bis zu einer Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% bei 5,8 eV. Der Zusammenhang wurde in Fig. 1 und 2 (Nr. 2,3,4,14,16 und 17) aufgetragen.

Wie aus Fig. 1A und B ersichtlich, betrug der Sättigungswert in bezug auf den Zusammenhang zwischen Wasserstoffkonzentration und Beständigkeit gegen KrF Excimer-Laserstrahlen (248 nm) von 1×10^{18} bis 1×10^{20} (Moleküle/cm³). Es ist zu erwarten, daß bei Verringerung des Sättigungswertes ebenfalls eine Verringerung der Laserstrahlungsbeständigkeit auftritt. Der Konzentrationsbereich von Wasserstoffgas von 5×10^{16} bis 5×10^{19} (Moleküle/cm³) ergab geeignete Grenzwerte für die Strahlungsbeständigkeit.

Andererseits betrug die Wasserstoffkonzentration bei einem ArF Excimer-Laserstrahl (193 nm), wie in Fig. 2A und B gezeigt, bei der unteren Grenze des Pulswiderstandes nicht weniger als 5×10^{16} (Moleküle/cm³), ähnlich dem Minimalwert, der für KrF-Laserstrahlen beobachtet wurde, jedoch wurde die Existenz eines Maximalwertes deutlicher, im Vergleich zu einem KrF Excimer-Laserstrahl (248 nm). Es wird davon ausgegangen, daß bei einer Wasserstoffgaskonzentration von mindestens 1×10^{20} (Moleküle/cm³) die Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse, der das optische Bauteil ohne eine Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% standhalten kann, 1×10^5 (Pulse) nicht überschreitet, d.h. die Beständigkeit gegen ArF-Laserstrahlen würde auf oder unter die Untergrenze des nutzbaren Bereichs absinken.

Die nachteilige Wirkung von Verunreinigungen durch metallische Elemente auf die Strahlungsbeständigkeit eines optischen Bauteils bei der Bestrahlung mit Licht kurzer Wellenlänge, insbesondere mit Excimer-Laserstrahlen, wurde durch die Bestimmung der Strahlungsbeständigkeit von Teststücken nach längerer Bestrahlung mit einem UV-Hochleistungslaserstrahl bestätigt. Um festzustellen, wie die Verunreinigungen durch metallische Elemente in der Glasstruktur auf die UV-Laserstrahlungsbeständigkeit wirkt, wurde synthetisches Quarzglas mittels Knallgasflamme-Hydrolyseverfahren und CVD-Sootverfahren (Hydroxylgruppengehalt von 200 Gew.-ppm) hergestellt, entweder unter ausschließlicher Verwendung von minderreinem (undestillierten) Siliziumtetrachlorid (Probe Nr. 18) oder einer 50/50-Mischung aus hochreinem (destillierten) und minderreinem Siliziumtetrachlorid als Ausgangsmaterial (Probe Nr. 6). Der Gehalt an Verunreinigungen wurde jeweils analysiert und die Ergebnisse in obiger Tabelle 1 aufgelistet.

Nach der Entgasung der minderreinen Glasblöcke auf oben beschriebene Weise wurden diese gleichzeitig getempert und mit Wasserstoff dotiert. Die Wasserstoffkonzentration und die Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse bis zu einer Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% wurden gemessen, wie oben beschrieben. Sowohl für Probe Nr. 18 als auch für Probe Nr. 6 lag die

Laserstrahlungsbeständigkeit unter der brauchbaren Untergrenze. Diese Resultate weisen auf den Bedarf der Verwendung von hochreinem Material hin.

Es wurden ebenfalls Versuche zur Bestimmung des vertretbaren Bereichs metallischer Verunreinigungen durchgeführt, und es wurde festgelegt, daß zum Erreichen hoher Strahlungsbeständigkeit der Gesamtgehalt an Li, Na und K 150 ppb oder weniger, der Gesamtgehalt an Mg und Ca 100 ppb oder weniger und der Gesamtgehalt an Ti, Cr, Fe, Ni und Cu 50 ppb oder weniger betragen sollte.

In bezug auf die Glasblöcke aus hochreinem synthetischen Quarzglas, die mittels Knallgasflamme-Hydrolyseverfahren hergestellt wurden, sowie Glasblöcke aus hochreinem synthetischen Quarzglas, die mittels CVD-Sootverfahren hergestellt (Hydroxylgruppengehalt von 200 Gew.-ppm) und einem gleichzeitigen Tempern und Dotieren mit Wasserstoff unterzogen wurden, jedoch keiner Wärmebehandlung in einer oxydierenden Atmosphäre, wurde die Wasserstoffkonzentration und die Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse auf oben genannte Weise gemessen. Die Laserstrahlungsbeständigkeit war nur bei den mittels CVD-Sootverfahren hergestellten Proben verringert. Daher wurden die Proben anhand der Methode von Shelby auf Sauerstoffdefekte untersucht, und es wurden Sauerstoffmangeldefekte beobachtet (Probe Nr. 19). Erfolgt, wie oben beschrieben, bei Glasblöcken mit Sauerstoffmangeldefekten ein Dotieren mit Wasserstoffgas, steigt in einigen Fällen die Anzahl der Sauerstoffdefekte in Abhängigkeit von den Bedingungen der Atmosphäre an. Enthalten Glasblöcke Sauerstoffdefekte, ist es daher ratsam, diese vor dem Dotieren mit Wasserstoff zu beseitigen. Werden die Sauerstoffdefekte zuerst beseitigt, gibt es keine Einschränkung hinsichtlich der Atmosphäre, unter der die Temperbehandlung durchgeführt werden kann, wobei zum Beispiel eine reduzierende H_2 -Atmosphäre verwendet werden kann, die gleichzeitiges Dotieren mit Wasserstoff ermöglicht. In diesem Herstellungsverfahren, in das die Temperbehandlung und das Dotieren mit Wasserstoff integriert ist, kann die erforderliche Herstellungszeit für alle Verfahrensschritte reduziert werden.

Werden jedoch Tempern und Dotieren mit Wasserstoff im Herstellungsprozeß gleichzeitig durchgeführt, ist es erforderlich, das Dotieren mit Wasserstoff in einer Atmosphäre bei der sehr hohen Temperatur für das Tempern durchzuführen; die Behandlungsdauer kann dann verkürzt werden. Somit kann es schwierig sein, beide Behandlungen ungehindert durchzuführen. Bei Auftreten solcher Schwierigkeiten können Tempern und Dotieren mit Wasserstoff separat durchgeführt werden. In einem solchen Fall kann nach dem Tempern ein Entgasen erfolgen, und es ist vorteilhaft, dann das Dotieren mit Wasserstoff als letzten Schritt der Wärmebehandlung auszuführen, um die Kontrolle der Dotierstoffkonzentration zu erleichtern.

Zur Herstellung eines optischen Bauteils wurden zum Beispiel hochreine synthetische Quarzglasblöcke, die mittels CVD-Sootverfahren (Hydroxylgruppengehalt von 200 Gew.-ppm) hergestellt wurden, in einem sauberen elektrischen Ofen angeordnet, der über einen Siliziumkarbid-Heizer in einem hochreinen Aluminiumoxidblock verfügt, und in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre auf ca. 1100°C erhitzt und zur Beseitigung von Sauerstoffmangeldefekten und zum Tempern des Glases gekühlt. Das Programm des Erhitzens und Kühlens war folgendes: (1) Die Glasblöcke wurden erst für 50 Stunden auf einer Temperatur von etwa 1100°C gehalten; (2) dann konnten sie mit einer Rate von -2 Grad pro Stunde bis auf eine Temperatur von 900°C abkühlen; (3) die Wärmequelle wurde ausgeschaltet, und der Ofen mit den darin befindlichen Glasblöcken konnte auf Raumtemperatur abkühlen. Daraufhin wurden die Glasblöcke in einen elektrischen Ofen mit einem Wolfram-Heizer in einer Edelstahlmantelung gelegt, durch Erhitzen auf 600 bis 800°C in einer Vakuumatmosphäre mit einem Druck von weniger als 0,1 atm. entgast und anschließend gekühlt. Danach wurden die Glasblöcke in einer Wasserstoffgasatmosphäre mit einem Druck von 10 atm. in demselben elektrischen Ofen auf ca. 500 bis 900°C für 10 bis 100 Stunden erhitzt, je nach Größe des Glasblocks. Anschließend wurden die Glasblöcke mit einer definierten Rate von etwa 100°C pro Stunde auf eine Temperatur von ca. 200°C abgekühlt, wonach sie auf Raumtemperatur abkühlen konnten. Bei den erhaltenen Glasblöcken wurde die Wasserstoffkonzentration sowie die Gesamtanzahl der eingestrahnten Pulse bis zur Abnahme der Lichtdurchlässigkeit um 2% gemessen, wobei die Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse nie kleiner war als 1×10^6 (Pulse) (Probe Nr 20). So wurde eine sehr vorteilhafte Laserstrahlungsbeständigkeit erhalten.

II. Beispiel eines sehr homogenen optischen Bauteils mit kompensierter Brechungsindexverteilung

Im vorhergehenden Ausführungsbeispiel der Erfindung wurde nur die Laserstrahlungsbeständigkeit betrachtet; es ist jedoch nicht möglich, zur Herstellung einer hochintegrierten Schaltung eine feine Linie mit Abmessungen unter $1 \mu\text{m}$ zu belichten, sofern die Änderung des Brechungsindex, die durch das Tempern oder andere Faktoren verursacht wurde, nicht kompensiert wurde, um ein optisch sehr homogenes synthetisches optisches Bauteil aus Quarzglas zur Verwendung in einem Lithographiegerät mit Laserstrahlen bereitzustellen. Nun soll eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschrieben werden, in der ein Verfahren zur Herstellung eines optischen Bauteils mit großer optischer Homogenität enthalten ist.

Ausgehend von einer Siliziumverbindung, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, wurde diese zuerst zur Beseitigung von Verunreinigungen einer Destillation unterzogen, und das erhaltene hochreine Ausgangsmaterial wurde in einem Behälter aus Edelstahl mit einer Polytetrafluorethylen-Auskleidung ("DuPont-Teflon") gelagert. Das gereinigte Ausgangsmaterial wurde der Hydrolyse in einer Gasflamme unterzogen, um einen synthetischen Quarzglaszylinder zu bilden. Das Mischungsverhältnis der Gase in der Knallgasflamme wurde, wie oben beschrieben, eingestellt, und der Brenner wurde auf den äußeren Bereich des sich bildenden Glasblocks ausgerichtet, so daß die Hydroxylgruppenkonzentration in einem Querschnitt senkrecht zu der Zylinderachse im Inneren einen Minimalwert aufwies, der im Randbereich auf einen Spitzenwert anstieg. Der äußere Bereich des Glasblocks wurde dann entfernt, um eine Vorform zu erhalten, deren Hydroxylgruppenkonzentration einen im wesentlichen parabolischen von innen nach außen ansteigenden Verteilungsverlauf ergab. Die Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration im synthetischen Quarzglasblock wurde nicht nur durch Einstellen des Mischungsverhältnisses zwischen gasförmigem Ausgangsmaterial und Knallgas kontrolliert, sondern zum Beispiel auch durch Verändern der Form oder der Position des Brenners der Herstellungsvorrichtung in bezug auf den sich bildenden Glasblock, wie oben beschrieben.

Glasblöcke mit einer Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration wie unter Probe Nr. 21 und 22 in Fig. 9 gezeigt, wurden unter Verwendung des oben genannten Kontrollverfahrens hergestellt. Die Glasblöcke entsprechend der Probe Nr. 21 und 21' wurden bei Gasflußraten von 25-30 g/min. für $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 300-400 l/min. für Wasserstoff (H_2) und 200-250 l/min. für Sauerstoff (O_2) hergestellt. Die Glasblöcke entsprechend der Probe Nr. 22 und 22 wurden bei Gasflußraten von 25-30 g/min. für $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 200-300 l/min. für Wasserstoff (H_2) und 150-200 l/min. für Sauerstoff (O_2) hergestellt. In beiden Fällen war der Brenner auf den äußeren Bereich des sich bildenden Glasblocks ausgerichtet, um eine Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration zu erzeugen, die einen Minimalwert im Zentrum der Vorform besaß und nahe des Randbereichs progressiv auf einen Spitzenwert anstieg. Nach dem Abkühlen der Glasblöcke auf Raumtemperatur wurde die Manteloberfläche sowie die Stirnseiten des zylindrischen Glasblocks unter Bildung von Vorformen mit den Abmessungen $\varnothing 160 \times t 30$ mm abgeschliffen. Die Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration wurde mit einem UVIDEC-590 NIR-Spektrophotometer gemessen, hergestellt von Japan Spectroscopic Co., Ltd. In der aus Probe Nr. 21 hergestellten Vorform stieg die Hydroxylgruppenkonzentration von einem Minimalwert von etwa 300 ppm im Zentrum auf einen Maximalwert von etwa 330 ppm im äußeren Randbereich an. Die Hydroxylgruppenkonzentration der aus Probe Nr. 22 hergestellten Vorform variierte von

einem Minimalwert von etwa 100 ppm im Zentrum auf ein Maximum von etwa 130 ppm im äußeren Bereich.

Die Brechungsindexverteilung jeder Probe wurde mit einem He-Ne-Laserinterferometer gemessen. Somit wurde die Inhomogenität des Brechungsindex (δn), d.h. die Veränderung des Brechungsindex zwischen dem Maximum und dem Minimum der Kurve der Brechungsindexverteilung (B), entsprechend der Kurve der Hydroxylgruppenkonzentrationsverteilung erzeugt, die mit der Brechungsindexverteilung in umgekehrtem Zusammenhang stand, die durch die während der Temperbehandlung (Erhitzen/Kühlen des Glasblocks) erzeugte fiktive Temperaturverteilung hervorgerufen wurde.

Die Schwankung der fiktiven Temperaturverteilung wird durch die aktuelle Wärmebehandlung und den Durchmesser des synthetischen Quarzglasblockes beeinflusst. Da die Inhomogenität der fiktiven Temperatur (δFT) in dem wirksamen Bereich oder der offenen Apertur des optischen Bauteils nicht mehr als 4°C beträgt, wurden als Minimalwerte der Hydroxylgruppenkonzentration 300 Gew.-ppm und 100 Gew.-ppm gewählt; bezogen auf Probe Nr. 21 und 22, und die Inhomogenität der Hydroxylgruppenkonzentration (δOH) wurde innerhalb des Bereiches bis etwa 60 Gew.-ppm gewählt.

Quarzglasblöcke mit oben genannten Hydroxylgruppenkonzentrationen von 100 und 300 Gew.-ppm wurden in einem äußerst sauberen elektrischen Ofen mit einem Wolfram-Heizer in einer Edestahlmantelung angeordnet, durch Erhitzen auf 600 bis 800°C unter einer Vakuumatmosphäre bei einem Druck von weniger als 0,1 atm. entgast und dann gekühlt. Die entgasten Glasblöcke wurden danach auf eine Temperatur von etwa 1100°C erhitzt und für 50 Stunden zur Durchführung des Temperns und gleichzeitigen Dotierens mit Wasserstoff in einer Wasserstoffatmosphäre gehalten, und anschließend wurden sie auf eine Temperatur von 900°C mit einer Rate von -2°C pro Stunde und dann auf eine Temperatur von 200°C mit einer höheren Rate abgekühlt, um die Inhomogenität der fiktiven Temperatur (δFT) bei etwa 2°C in dem wirksamen Bereich oder in der offenen Apertur zu halten. Hatte die Temperatur einmal einen Wert von etwa 200°C oder weniger erreicht, konnten die Glasblöcke in dem Ofen auf Raumtemperatur abkühlen (Probe Nr. 21 und 22).

Für Vergleichszwecke wurden Glasblöcke erzeugt, die in derselben oben beschriebenen Weise behandelt wurden, außer daß das Tempern nur in einer Luftatmosphäre erfolgte (Probe Nr. 21' und 22').

Die Inhomogenität der fiktiven Temperatur (δFT) wurde im Bereich bis etwa 2°C gewählt, da die Kurve der fiktiven Temperaturverteilung bei Übersteigen von etwa 2°C wahrscheinlich ungleichmäßig wird.

Folglich zeigt die Kurve der Brechungsindexverteilung (C) gemäß Fig. 9, die in dem Querschnitt durch die Achse der zylindrischen Vorformen durch die fiktive Temperaturverteilung (FT) erzeugt wurde, einen Minimalwert auf der Achse der Vorform und progressiv ansteigende Werte in dem äußeren Bereich. Dies bedeutet also, daß sich eine nach oben konkave (im wesentlichen parabolische) Kurve der Brechungsindexverteilung ergibt, bei der der Minimalwert des Brechungsindex im Zentrum der Vorform liegt und die im wesentlichen ein Spiegelbild der Brechungsindexverteilungskurve (B) in Fig. 9 darstellt, die auf der Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration beruht.)

Da ist die Kurve (A) der Brechungsindexverteilung einer Vorform aus Quarzglas, die aus dem wärmebehandelten Quarzglasblock durch Abschleifen des äußeren Bereichs hergestellt wurde, die Summe aus der durch die fiktive Temperaturverteilung (δFT) hervorgerufenen Brechungsindexverteilung (C) und der durch die Verteilung der Hydroxygruppenkonzentration erzeugten Brechungsindexverteilung (B) ist, und da diese Kurven (B) und (C) der Brechungsindexverteilung im wesentlichen einander ausgleichen, kann eine sehr homogene Vorform aus Quarzglas erhalten werden, die eine sehr geringe Inhomogenität des Brechungsindex (δn) aufweist. Zum Beispiel besaß ein handelsübliches optisches Bauteil eine Inhomogenität des Brechungsindex (δn) von höchstens 2×10^{-6} und zeigte somit hohe Homogenität, das durch Abschneiden eines gewünschten Teils einer solchen Vorform 1, wie in Fig. 8A und 8B zum Herstellen eines optischen Bauteils 2A, 2B oder 2C gezeigt, die eine senkrecht zur Zylinderachse verlaufende Lasereinstrahlfläche 2a aufweisen und dann, soweit erforderlich, geschliffen und poliert werden.

Teststücke eines quasi-optischen Bauteils für ein Experiment der Bestrahlung mit Excimer-Laserstrahlen wurden aus Vorformen gefertigt, die auf eine Größe von $40 \times 30 \times t 30$ mm geschnitten, danach poliert und die gegenüberliegenden Oberflächen feinpoliert wurden. Zur Erleichterung der Messung des H_2 -Gasgehaltes wurden polierte Proben mit einer Größe von $40 \times 20 \times t 1$ mm hergestellt, um die unter Vakuumbedingungen freigesetzte Menge an H_2 zu messen. Die erhaltenen Teststücke wurden einem KrF Excimer-Laserstrahl (248 nm) unter den folgenden Bedingungen ausgesetzt: Energiedichte pro Puls von 100, 200, 400 und 800 (mJ/cm^2 Puls) und

Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse von 1×10^5 , 1×10^6 bzw. 1×10^7 (Pulse).

Die Änderung der Brechungsindexverteilung in den bestrahlten Teststücken wurde mit einem He-Ne-Laserinterferometer (633 nm) gemessen. Die Verringerung der Lichtdurchlässigkeit wurde mit einem UV-Spektrophotometer gemessen, und die Messung der Fluoreszenz- Intensität

erfolgte mit einem Fluoreszenz-Spektrophotometer. Die Ergebnisse des Experiments sind in Fig. 9 dargestellt.

Wie aus Fig. 9 ersichtlich, wurden mit Probe Nr. 21 und 22 sehr gute Ergebnisse in bezug auf die Fluoreszenz, die Lichtdurchlässigkeit, die Schwankung des Brechungsindex und der Rißbildung erhalten. Jedoch wurden für Probe Nr. 21' und 22', die anstelle einer Wasserstoffatmosphäre unter einer Luftatmosphäre getempert wurden und von denen nur geringe Mengen an H_2 freigesetzt wurden, nicht die gewünschten Ergebnisse erhalten.

Zur Bestimmung der Wirkungen der Hydroxylgruppenkonzentration wurde eine Vorform hergestellt, in der der Gradient der Hydroxylgruppenkonzentration stark erhöht wurde, so daß er nicht der Brechungsindexverteilung (C) entsprach, die durch die fiktive Temperaturverteilung (Probe Nr. 23) erzeugt wurde. Die Hydroxylgruppenkonzentration der Vorform gemäß Probe Nr. 23 änderte sich von einem Minimalwert von etwa 100 ppm im Zentrum auf einen Maximalwert von etwa 250 ppm im äußeren Bereich.

Vergleichsproben wurden aus diesen Vorformen auf oben beschriebene Weise für Probe Nr. 21 und 22 hergestellt, und dieselben oben beschriebenen Versuche wurden mit diesen Vergleichsproben durchgeführt. Im Vergleichsbeispiel 23 war nur das Aufbrechen chemischer Bindungen unter dem Durchschnitt, jedoch wies das Quarzglas eine solch geringe Homogenität auf, daß es als optisches Material ungeeignet war.

Der Metallgehalt der wärmebehandelten Vorformen war etwa derselbe wie der von Probe Nr. 1 und 11 in vorhergehender Tabelle 1. Dies zeigt, daß die hohe Reinheit des Quarzglases während der Wärmebehandlung beibehalten wurde.

III. Beispiele von aus synthetischem Quarzglas unter Verwendung von hochreinem Siliziumtetrachlorid hergestellten Vorformen

Obwohl in den vorhergehenden Ausführungsbeispielen Chlor (Cl)-freies Ausgangsmaterial beschrieben wurde, enthält das Glas aufgrund der häufigen Verwendung von Siliziumtetrachlorid als Ausgangsmaterial für die Herstellung von synthetischem Quarzglas häufig bedeutende Mengen an Cl sowie Hydroxylgruppen. Folglich kann es schwierig sein, die Schwankung des Brechungsindex ohne eine Berücksichtigung der Chlorverteilung zu unterdrücken. Daher wird, gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, optisch sehr

homogenes synthetisches Quarzglas aus dem hochreinen Ausgangsmaterial Siliziumtetrachlorid hergestellt.

Zylindrische Glasblöcke aus hochreinem Quarzglas wurden aus dem Ausgangsmaterial Siliziumtetrachlorid mittels Knallgasflamme- Hydrolyseverfahren hergestellt. Die Bereiche der Gasflußrate für Probe Nr. 31 bis 34 werden in der folgenden Tabelle 3 dargelegt:

Tabelle 3

Probe Nr.	zugeführtes Ausgangsmaterial	Zuführrate	H ₂ -Flußrate l/min.	O ₂ -Flußrate l/min.
31	SiCl ₄	30-40	350-400	50-80
32	SiCl ₄	30-40	300-350	70-100
33	SiCl ₄	30-40	300-350	70-100
34	SiCl ₄	30-40	350-400	50-80

Für Probe Nr. 31 wurden die Gasflußraten derart eingestellt, daß sie einen geringfügig höheren Wasserstoffanteil und einen geringfügig niedrigeren Sauerstoffanteil aufwiesen. Für Probe Nr. 32 wurden die Gasflußraten derart eingestellt, daß sie einen geringfügig niedrigeren Wasserstoffanteil und einen geringfügig höheren Sauerstoffanteil aufwiesen. Für Probe Nr. 33 wurden die Gasflußraten derart eingestellt, daß sie einen geringfügig niedrigeren Wasserstoffanteil und einen hohen Sauerstoffanteil aufwiesen, und für Probe Nr. 34 wiesen die Gasflußraten einen geringfügig höheren Wasserstoffanteil und einen niedrigeren Sauerstoffanteil auf. Bei der Herstellung von Probe Nr. 31 und 32 wurde der Brenner auf den äußeren Bereich des sich bildenden Glasblocks ausgerichtet, während die Herstellung von Probe Nr. 33 und 34 durch Ausrichten des Brenners auf die zentrale Achse des rotierenden Glasblocks erfolgte. Diese Mischungsverhältnisse der Gase und Brennerausrichtungen wurden so gewählt, daß die Verteilungskurven der Hydroxylgruppenkonzentration, der Chlorkonzentration und der jeweiligen Unterschiede in den Konzentrationsverteilungen in einem Querschnitt senkrecht zur Zylinderachse wie folgt vorgegeben waren:

Wie in Fig. 10 für Probe Nr. 31 gezeigt, ergab die Inhomogenität der Hydroxylgruppenkonzentration (δOH) eine konkave Kurve mit einer Höhe von -20 Gew.-ppm, und die Inhomogenität der Chlorkonzentration (δCl) ergab eine konvexe Kurve mit einer Höhe von +10 Gew.-ppm; wie für Probe Nr. 32 gezeigt, waren sowohl die Kurve der Hydroxylgruppen (OH)-Verteilung als auch die der Chlorverteilung konkave Kurven, wobei die Inhomogenität der

Hydroxylgruppenkonzentration (δOH) eine Höhe von -40 Gew.-ppm und die Inhomogenität der Chlorkonzentration (δCl) eine Höhe von -10 Gew.-ppm aufwies;

wie für Probe Nr. 33 gezeigt, waren sowohl die Kurve der Hydroxylgruppen (OH)-Verteilung als auch die der Chlorverteilung konvexe Kurven, wobei die Inhomogenität der Hydroxylgruppenkonzentration (δOH) +10 Gew.-ppm und die Inhomogenität der Chlorkonzentration (δCl)+40 Gew.-ppm betrug; und

wie für Probe Nr. 34 gezeigt, ergab, im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Probe Nr. 31, die Inhomogenität der Hydroxylgruppenkonzentration (δOH) eine konvexe Kurve mit einer Höhe von +20 Gew.-ppm, und die Inhomogenität der Chlorkonzentration (δCl) ergab eine konkave Kurve mit einer Höhe von -10 Gew.-ppm.

In jedem Glasblock betrug der Minimalwert der Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration nicht weniger als 100 Gew.-ppm.

Die Brechungsindexverteilung (B) wurde für jeden auf oben beschriebene Weise hergestellten Glasblock berechnet. Es wurde ermittelt, daß in jeder der Proben Nr. 31 bis 33 die Inhomogenität des Brechungsindex (δn), die der Überlagerung der Hydroxylgruppenverteilung und der Chlorverteilung (δOH und δCl) entsprach, eine konkave Kurve mit einer Größe von etwa 3×10^{-6} ergab, und in Nr. 34 ergab sie eine konkave Kurve mit einer Größe von etwa -3×10^{-6} .

Die auf oben beschriebene Weise hergestellten synthetischen Quarzglasblöcke wurden in einem äußerst sauberen elektrischen Ofen mit einem Wolfram-Heizer in einer Edelstahlmantelung angeordnet, wie oben beschrieben, durch Erhitzen auf 600 bis 800 °C unter einer Vakuumatmosphäre und einem Druck von weniger als 0,1 atm. entgast und dann gekühlt. Nach dem Erhitzen in demselben elektrischen Ofen mit einer Rate von 200°C pro Stunde bis auf eine Temperatur von etwa 1100°C und einem Halten für 50 Stunden unter einer Wasserstoffgasatmosphäre zur Durchführung des Temperns und gleichzeitigen Dotierens mit Wasserstoff wurden die Glasblöcke dann auf 900°C mit einer Rate von -2°C pro Stunde gekühlt und danach auf kontrollierte Weise weitergeköhlt, um die Inhomogenität der fiktiven Temperaturverteilung (δFT) in dem wirksamen Bereich (offene Apertur) auf etwa 2°C zu halten, bis die Temperatur etwa einen Wert von 200°C oder weniger erreicht hat. Anschließend konnten die Glasblöcke in dem Ofen auf Raumtemperatur abkühlen. Danach wurde der Außenumfang und die Stirnseiten unter Bildung von Vorformen mit den Abmessungen $\varnothing 160 \times t 30$ mm abgeschliffen.

Um zu vermeiden, daß die Kurve der fiktiven Temperaturverteilung ungleichmäßig wird, sollte die durch die aktuelle Wärmebehandlung erzeugte Inhomogenität der fiktiven Temperaturverteilung auf genau 4°C gehalten werden. Daher ist vorzugsweise das Minimum oder der Bereich minimaler Hydroxylgruppenkonzentration nicht kleiner als 100 Gew.-ppm.

Somit war die Kurve der Brechungsindexverteilung (C), die durch die fiktive Temperaturverteilung (δFT) in dem Querschnitt durch die Achse der zylindrischen Vorform erzeugt wurde, eine

Kurve, die einen Minimalwert auf die Achse der Vorform und progressiv ansteigende Werte in Richtung Randbereich aufwies. Dies bedeutet, die fiktive Temperaturverteilung ergab eine konkave (im wesentlichen parabolische) Kurve, die einen Minimalwert im Zentrum der Vorform aufweist und die aufgrund der kombinierten Wirkungen der Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration und der Verteilung der Chlorkonzentration des Glasblocks ein im wesentlichen symmetrisches Spiegelbild der Kurve der Brechungsindexverteilung (B) darstellt.

Da die Brechungsindexverteilung (A) der Vorform durch die Summe der Brechungsindexverteilung (C), die aus der fiktiven Temperaturverteilung resultiert, und der Brechungsindexverteilung (B), die aus der Überlagerung der Hydroxylgruppen- und Chlorkonzentrationsverteilungen resultiert, bestimmt wurde, betrug die Inhomogenität der Brechungsindexverteilung (δn) der Proben Nr. 31, 32 und 33 nicht mehr als 1×10^{-6} . Somit zeigen die Vorformen eine sehr hohe optische Homogenität.

Im Gegensatz dazu erfolgte in der Vergleichsprobe Nr. 34 jedoch kein gegenseitiger Ausgleich der Kurven (B) und (C) der Brechungsindexverteilung, und die Inhomogenität der Brechungsindexverteilung (δn) wurde auf einen Wert von etwa 6×10^{-6} erhöht, was einen schlechten δn -Wert darstellte.

Nach der Analyse des Metallgehaltes in den wärmebehandelten Vorformen stellte sich heraus, daß der Gehalt an jedem der Alkalimetalle Li, Na und K nicht höher war als 0,05 Gew.-ppm, der Gehalt an jedem der Erdalkalimetalle Mg und Ca etwa 0,01 Gew.-ppm betrug und der Gehalt an jedem der Übergangsmetalle Ti, Cr, Fe, Ni und Cu 0,01 Gew.-ppm nicht überstieg. Diese Ergebnisse zeigen, daß die hohe Reinheit in dem Verfahrensschritt der Wärmebehandlung nicht verlorenging.

Die oben genannten Vorformen wurden zu quasi-optischen Bauteilen mit den Abmessungen $40 \times 30 \times t \ 30$ mm geschnitten. Dann wurden die gegenüberliegenden Oberflächen der Bauteile unter Bildung von Teststücken für ein Experiment mit Excimer-Laserstrahlen poliert, und die erhaltenen Teststücke wurden unter folgenden Bestrahlungsbedingungen einem KrF Excimer-Laserstrahl (248 nm) oder einem ArF Excimer-Laserstrahl (193 nm) ausgesetzt:

Energiedichten pro Puls von 100, 200 und 400 (mJ/cm^2 .Puls), und

Gesamtanzahl eingestrahelter Pulse von 1×10^5 , 1×10^6 bzw. 1×10^7 (Pulse).

Änderungen in der Brechungsindexverteilung in den bestrahlten Teststücken wurden mit einem He-Ne-Laserinterferometer (633 nm) gemessen; Änderungen in der Lichtdurchlässigkeit wurden mit einem UV-Spektrophotometer gemessen, und die Messung von Änderungen der Fluoreszenz-Intensität erfolgte mittels eines Fluoreszenz-Spektrophotometers. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 aufgeführt:

Tabelle 4

Beständigkeit gegen KrF Laserstrahlen Beständigkeit gegen ArF Laserstrahlen

Probe Nr.	freige- setzte Wasserstoff- moleküle	Licht- durch- lässigkeit	Brechungs- index	Fluores- zenz	Gesamt- beur- teilung	Lichtdurch- lässigkeit	Brechungs- index	Fluores- zenz	Gesamt- beur- teilung	minimale Hydr.gr.- Konz. (ppm)
31	5×10^{21}	beständig	beständig	geringe Emission	hervor- ragend	beständig	beständig	geringe Emission	hervor- ragend	250
32	5×10^{21}	beständig	durch- schnittlich	geringe Emission	hervor- ragend	beständig	durch- schnittlich	geringe Emission	hervor- ragend	150
33	5×10^{21}	beständig	beständig	geringe Emission	hervor- ragend	beständig	beständig	geringe Emission	hervor- ragend	250
34	5×10^{21}	durch- schnittlich	durch- schnittlich	geringe Emission	annehm- bar	durch- schnittlich	schlecht	geringe Emission	annehmbar	150

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, erwiesen sich für Probe Nr. 31, 32 und 33, in denen die freigesetzte Menge an H_2 nicht weniger als 1×10^{20} (Moleküle/ m^2) betrug und die Brechungsindexverteilung konstant war, für die Fluoreszenz, die Lichtdurchlässigkeit, die Veränderung im Brechungsindex und die Strahlungsbeständigkeit bei längerer Bestrahlung mit einem Excimer-Laserstrahl als besonders vorteilhaft. Im Falle von Probe Nr. 34, die eine hohe Inhomogenität des Brechungsindex (δn) aufwies, waren die Teststücke im großen und ganzen als optisches Quarzglas für Linsenmaterial angesichts ihrer geringen anfänglichen Homogenität ungeeignet. Zur Bestätigung der Wirkungen der vorliegenden Erfindung wurde ein Glasblock hergestellt, in dem die Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration verringert war, so daß das Minimum der Hydroxylgruppenkonzentration weniger als 5 Gew.-ppm betrug. Aus Probestücken von optischen Bauteilen, hergestellt auf dieselbe Weise wie Probe Nr. 31, wurden Vergleichsvorformen gefertigt. Die oben beschriebenen Versuche wurden durchgeführt, und die Bewertungen für Fluoreszenz, Lichtdurchlässigkeit und Veränderung des Brechungsindex hinsichtlich der Beständigkeit gegen Excimer-Laserstrahlen lagen alle auf oder unter dem Durchschnittswert. Diese Versuchsergebnisse bestätigen, daß die vorliegende Erfindung die gewünschten Wirkungen aufweist.

Vergleichsbeispiel

Zur Bestätigung, daß das Dotieren mit Wasserstoff allein zur Bereitstellung optischer Bauteile mit guter Strahlungsbeständigkeit nicht ausreicht, wurde optisches Glas aus natürlich vorkommendem Quarz (hergestellt von HQS, Herasil and Infrasil Quarzglas) in einer Wasserstoffatmosphäre bei $500^\circ C$ behandelt. Das behandelte Glas wurde dann einem KrF Excimer-Laserstrahl ausgesetzt. Dabei stellte sich heraus, daß bei einer Energiedichte von 400 mJ/cm^2 Puls nach der Bestrahlung mit nur 100 Pulsen ein E'-Center gebildet wurde und sich die Lichtdurchlässigkeit des Glases gleichzeitig verringerte. Dies zeigt deutlich, daß bloßes Dotieren mit Wasserstoff in Quarzglas keine Strahlungsbeständigkeit gegen UV-Lichtstrahlen erzeugt.

Die vorhergehende Beschreibung und die Ausführungsbeispiele wurden lediglich zur Illustration der Erfindung dargelegt und sollen keine Beschränkung darstellen. Da dem Durchschnittsfachmann Änderungen der beschriebenen Ausführungsformen gegenwärtig sein könnten, sollte der Schutzzumfang der Erfindung alle Variationen, die in den Bereich der beigefügten Patentansprüche und ihrer Äquivalente fallen, umfassen.

Ansprüche zu EP 90 110 854.8-2205

Heraeus Quarzglas GmbH
Shin-Etsu Quartz Products

**Optische Bauteile und Vorformen aus synthetischem Quarzglas
und Verfahren für ihre Herstellung**

Patentansprüche

1. Optisches Bauteil aus synthetischem Quarzglas, zur Verwendung mit eingestrahlttem UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als ca. 360 nm, dadurch gekennzeichnet, daß es aus hochreinem synthetischen Quarzglas besteht, welches zumindest in Richtung des eingestrahltten Lichts schlierenfrei ist und eine Konzentration an Hydroxylgruppen von mindestens ca. 50 Gew.-ppm und einer Dotierstoffkonzentration an Wasserstoffmolekülen von mindestens ca. 5×10^{18} Molekülen/cm³ aufweist.
2. Optisches Bauteil nach Anspruch 1, zur Verwendung mit UV-Hochleistungslaserstrahlen mit einer Wellenlänge von weniger als 250 nm, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Konzentration an Hydroxylgruppen von mindestens ca. 100 Gew.-ppm aufweist.
3. Optisches Bauteil nach Anspruch 1, zur Verwendung mit UV-Hochleistungslaserstrahlen mit einer Wellenlänge von weniger als 250 nm, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Konzentration an Hydroxylgruppen von mindestens ca. 100 Gew.-ppm und eine Dotierstoffkonzentration an Wasserstoffmolekülen aufweist; derart, daß bei Temperaturerhöhung des optischen Bauteils auf 1000°C unter Vakuum mindestens ca. 1×10^{20} Wasserstoffmoleküle/m³ aus dem Bauteil freigesetzt werden.
4. Optisches Bauteil nach Anspruch 2, zur Verwendung mit UV-Hochleistungslaserstrahlen mit einer Wellenlänge von weniger als 200 nm, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Konzentration an Hydroxylgruppen von mindestens ca. 100 Gew.-ppm und eine Dotierstoffkonzentration an Wasserstoffmolekülen im Bereich von 5×10^{18} bis 5×10^{19} Molekülen/cm³ besitzt.

5. Optisches Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Hydroxylgruppen mindestens ca. 200 Gew.-ppm beträgt.
6. Optisches Bauteil nach Anspruch 3, zur Verwendung mit UV-Hochleistungslaserstrahlen mit einer Wellenlänge von weniger als 200 nm, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Konzentration an Hydroxylgruppen von mindestens ca. 100 Gew.-ppm und eine Dotierstoffkonzentration an Wasserstoffmolekülen aufweist, derart, daß bei Temperaturerhöhung des Bauteils auf 1000°C unter Vakuum zwischen 1×10^{20} und 1×10^{23} Wasserstoffmoleküle/m³ aus dem Bauteil freigesetzt werden.
7. Optisches Bauteil nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Hydroxylgruppen mindestens ca. 200 Gew.-ppm beträgt.
8. Optisches Bauteil nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Hochleistungslaserstrahl ein KrF Excimer-Laserstrahl ist.
9. Optisches Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Hochleistungslaserstrahl ein ArF Excimer-Laserstrahl ist.
10. Optisches Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Inhomogenität des Brechungsindexverlaufs (dn) von 2×10^{-8} oder weniger in der Ebene senkrecht zum eingestrahnten Licht aufweist.
11. Optisches Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Glasstruktur im wesentlichen ohne Sauerstoffdefekte besitzt.
12. Optisches Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Gesamtgehalt an Verunreinigungen von Li, Na und K von 150 ppb oder weniger, einen Gesamtgehalt an Mg und Ca von 100 ppb oder weniger und einen Gesamtgehalt an Ti, Cr, Fe, Ni und Cu von 50 ppb oder weniger aufweist.
13. Optisches Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Gehalte an Verunreinigungen aufweist: Na≤50 ppb, K≤50 ppb, Li≤50 ppb, Mg≤10 ppb, Ca≤10 ppb, Ti≤10 ppb, Cr≤10 ppb, Fe≤10 ppb, Ni≤10 ppb und Cu≤10 ppb.

14. Optisches Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zu der Gruppe der Linsen, Prismen, Filter, Fenster, Reflektoren, Etalonplatten und Halbfabrikate gehört, die in Lithographiegeräten zum Herstellen hochintegrierter Schaltungen mit Excimer-Laserstrahl, YAG-Laserstrahl oder anderen UV-Hochleistungslaserstrahlen eingesetzt werden.
15. Optisches Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in drei Dimensionen schlierenfrei ist.
16. Optisches Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Doppelbrechung von 5 nm/cm oder weniger aufweist.
17. Vorform für ein optisches Bauteil aus synthetischem Quarzglas, zur Verwendung mit eingestrahlt UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als ca. 360 nm, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus wärmebehandeltem hochreinen Quarzglasmaterial besteht, welches zumindest in Richtung parallel zum eingestrahlt Licht schlierenfrei ist, und Hydroxylgruppen enthält, wobei die Vorform eine Konzentration an Hydroxylgruppen in der Ebene senkrecht zum eingestrahlt Licht besitzt, derart, daß sie ohne Wendepunkt vom Bereich minimaler Konzentration zum Bereich maximaler Konzentration zunimmt, so daß die Vorform eine Inhomogenität der Brechungsindexverteilung (δn) von 2×10^{-6} oder weniger in der Ebene aufweist.
18. Vorform nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Konzentration an Hydroxylgruppen von mindestens ca. 100 Gew.-ppm und eine Dotierstoffkonzentration an Wasserstoffmolekülen von mindestens ca. 5×10^{16} Molekülen/cm³ aufweist.
19. Vorform nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Konzentration an Hydroxylgruppen von mindestens ca. 100 Gew.-ppm und eine Dotierstoffkonzentration an Wasserstoffmolekülen aufweist, derart, daß bei Temperaturerhöhung der Vorform auf 1000°C unter Vakuum mindestens ca. 1×10^{20} Wasserstoffmoleküle/m³ aus der Vorform freigesetzt werden.
20. Vorform für ein optisches Bauteil aus synthetischem Quarzglas, zur Verwendung mit eingestrahlt UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als ca. 360 nm, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus hochreinem Quarzglasmaterial besteht, welches zumindest in Richtung parallel zum eingestrahlt Licht schlierenfrei ist und Hydroxylgruppen und Chlor (Cl) enthält, wobei die Vorform aufgrund der Überlagerung der Konzentrationsverteilungen von Chlor und

Hydroxylgruppen eine erste Brechungsindexverteilung in der Ebene senkrecht zum eingestrahnten Licht aufweist, und die erste Brechungsindexverteilung im wesentlichen durch eine zweite Brechungsindexverteilung aufgrund einer fiktiven Temperaturverteilung während des Erwärmens/Kühlens der Vorform ausgeglichen wird.

21. Vorform nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Konzentration an Hydroxylgruppen von mindestens ca. 100 Gew.-ppm und eine Dotierstoffkonzentration an Wasserstoffmolekülen von mindestens ca. 5×10^{16} Molekülen/cm³ aufweist.
22. Vorform nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Konzentration an Hydroxylgruppen von mindestens ca. 100 Gew.-ppm und eine Dotierstoffkonzentration an Wasserstoffmolekülen aufweist, derart, daß bei Temperaturerhöhung der Vorform auf 1000°C unter Vakuum mindestens ca. 1×10^{20} Wasserstoffmoleküle/m³ aus der Vorform freigesetzt werden.
23. Vorform nach Anspruch 20, gekennzeichnet durch die Überlagerung der Konzentrationsverteilungen, derart, daß die Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration eine konkave Kurve mit Minimalwert im Zentrum der Vorform, und die Verteilung der Chlorkonzentration eine konvexe Kurve mit Maximalwert im Zentrum der Vorform ergibt.
24. Vorform nach Anspruch 20, gekennzeichnet durch die Überlagerung der Konzentrationsverteilungen, derart, daß beide Konzentrationsverteilungen konkave Kurven ergeben, und der Zusammenhang zwischen den Konzentrationsinhomogenitäten (δOH und δCl) derart ist, daß die Konzentrationsinhomogenität bei der Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration größer ist als bei der Verteilung der Chlorkonzentration.
25. Vorform nach Anspruch 20, gekennzeichnet durch die Überlagerung der Konzentrationsverteilungen, derart, daß beide Konzentrationsverteilungen konvexe Kurven ergeben, und der Zusammenhang zwischen den Konzentrationsinhomogenitäten (δOH und δCl) derart ist, daß die Konzentrationsinhomogenität bei der Verteilung der Chlorkonzentration größer ist als bei der Verteilung der Hydroxylgruppenkonzentration.
26. Verfahren für die Herstellung eines optischen Bauteils oder einer Vorform, zur Verwendung mit eingestrahlttem UV-Licht mit einem Wellenlängenbereich von weniger als ca. 360 nm, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte: Formen einer Vorform aus hochreinem

synthetischen Quarzglas mit einer Konzentration an Hydroxylgruppen von mindestens 50 Gew.-ppm; Entfernen von Schlieren in mindestens einer Richtung; Beseitigen innerer Spannungen durch Erwärmen der Vorform auf eine Temperatur von mindestens 1000°C, und Dotieren des Quarzglases mit Wasserstoff, wobei die Wasserstoffkonzentration mindestens ca. 5×10^{18} Moleküle/cm³ beträgt.

27. Verfahren nach Anspruch 26, welches nach dem Entfernen der Schlieren den zusätzlichen Verfahrensschritt des Entgasens enthält, wobei das synthetische Quarzglas auf 200 bis 1000°C unter Vakuum erwärmt wird, um in dem Glas enthaltene Gase zu beseitigen.
28. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Beseitigen innerer Spannungen und das Dotieren mit Wasserstoff in erhitzter Atmosphäre gleichzeitig erfolgt und bei einer Temperatur von 1000 bis 1200°C und bei Atmosphärendruck oder Überdruck ausgeführt wird.
29. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Entfernen der Schlieren in dem synthetischen Quarzglas die inneren Spannungen in erhitzter Atmosphäre bei einer Temperatur von 1000 bis 1200°C beseitigt werden, und anschließend das Dotieren mit Wasserstoff unter erhöhtem Druck bei einer niedrigeren Temperatur ausgeführt wird als die der erhitzten Atmosphäre beim Beseitigen der inneren Spannungen.
30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß es einen zusätzlichen Verfahrensschritt enthält, bei dem zwischen dem Beseitigen der inneren Spannungen und dem Dotieren das Glas durch Erwärmen auf 200 bis 1000°C bei Unterdruck entgast wird.
31. Optische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Anordnung aus einem optischen Bauteil nach Anspruch 1 und einer Strahlungsquelle umfaßt, die das optische Bauteil bestrahlt.
32. Optische Vorrichtung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungsquelle ein UV-Laser mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 360 nm bis ca. 150 nm ist.
33. Optisches Bauteil aus synthetischem Quarzglas, zur Verwendung mit eingestrahlttem UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als ca. 360 nm, dadurch gekennzeichnet, daß das optische Bauteil aus getempertem, hochreinen synthetischen Quarzglasmaterial besteht,

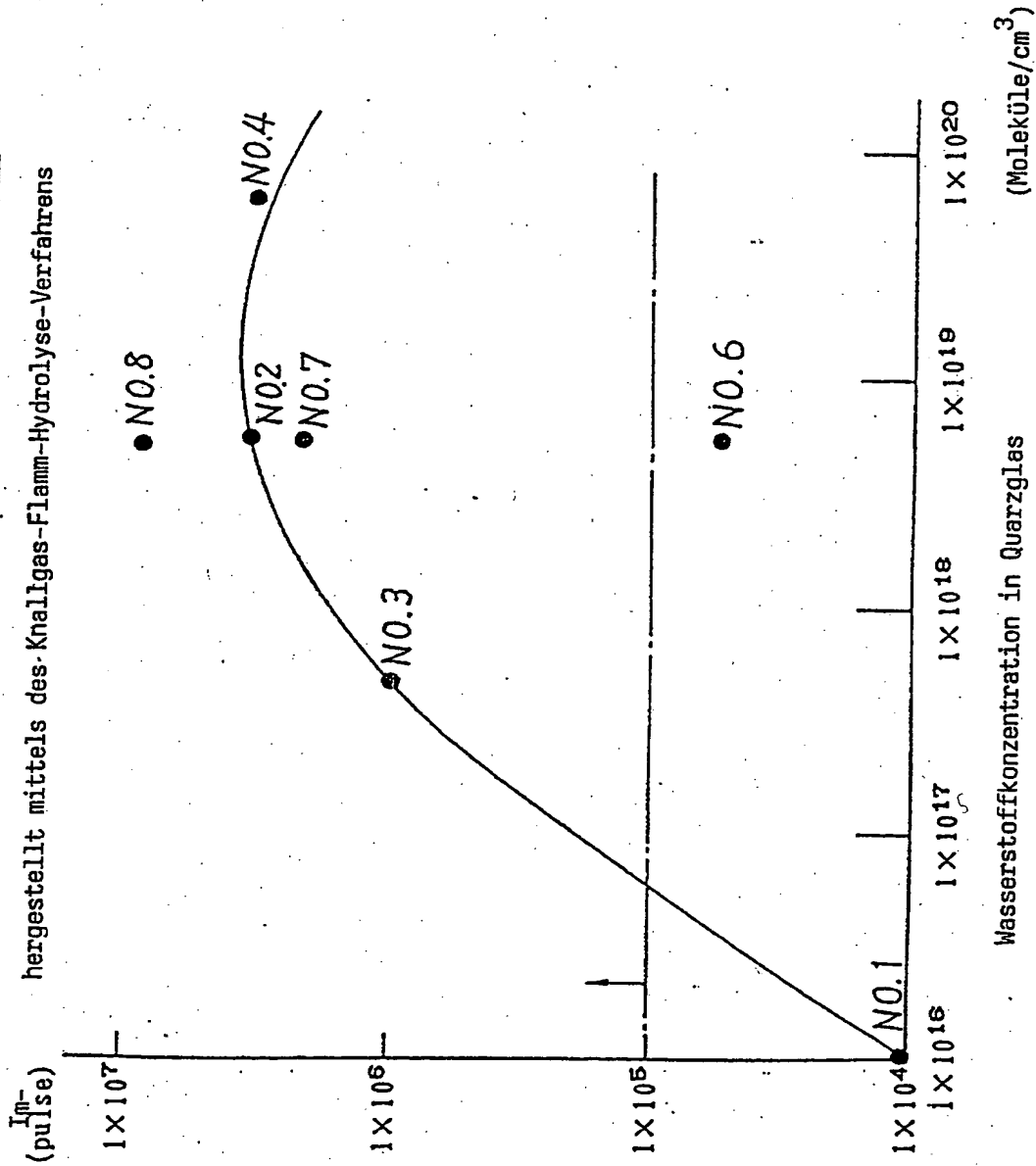
welches zumindest in Richtung des eingestrahnten Lichts schlierenfrei ist und einen Gehalt an Hydroxylgruppen und Chlor (Cl) von mindestens ca. 50 Gew.-ppm aufweist, wobei das optische Bauteil ausreichend mit Wasserstoff dotiert ist, um aufgrund der Bestrahlung mit UV-Licht eine Abnahme der Lichtdurchlässigkeit mit der Zeit zu verhindern, und daß das optische Bauteil eine erste Brechungsindexverteilung besitzt aufgrund der Überlagerungen von Veränderungen in der Chlorverteilung sowie Veränderungen in der Hydroxylgruppenverteilung in der Ebene senkrecht zum eingestrahnten Licht, wobei die erste Brechungsindexverteilung im wesentlichen durch eine zweite Brechungsindexverteilung aufgrund einer fiktiven Temperaturverteilung während des Temperns des Quarzglas ausgeglichen wird.

34. Optisches Bauteil aus synthetischem Quarzglas, zur Verwendung mit einer UV-Strahlungsquelle für das eingestrahnte Licht mit einer Wellenlänge von weniger als ca. 360 nm, dadurch gekennzeichnet, daß es aus hochreinem synthetischen Quarzglasmaterial besteht, welches zumindest in Richtung des eingestrahnten Lichts schlierenfrei ist und einen Gehalt an Hydroxylgruppen von mindestens ca. 50 Gew.-ppm aufweist, und daß das optische Bauteil ausreichend mit Wasserstoff dotiert ist, um aufgrund der Bestrahlung mit UV-Licht eine Abnahme der Lichtdurchlässigkeit mit der Zeit zu verhindern, wobei das optische Bauteil eine Konzentrationsverteilung der Hydroxylgruppen in der Ebene senkrecht zum eingestrahnten Licht besitzt, derart, daß ohne Wendepunkt die Konzentration an Hydroxylgruppen vom Bereich minimaler Konzentration zum Bereich maximaler Konzentration zunimmt, so daß die Inhomogenität der Brechungsindexverteilung (δn) in der Ebene 2×10^{-8} oder weniger beträgt.

KrF-Excimerlaser-Strahlenbeständigkeit von H₂-haltigem Quarzglas

FIG. 1A

hergestellt mittels des Knallgas-Flamm-Hydrolyse-Verfahrens



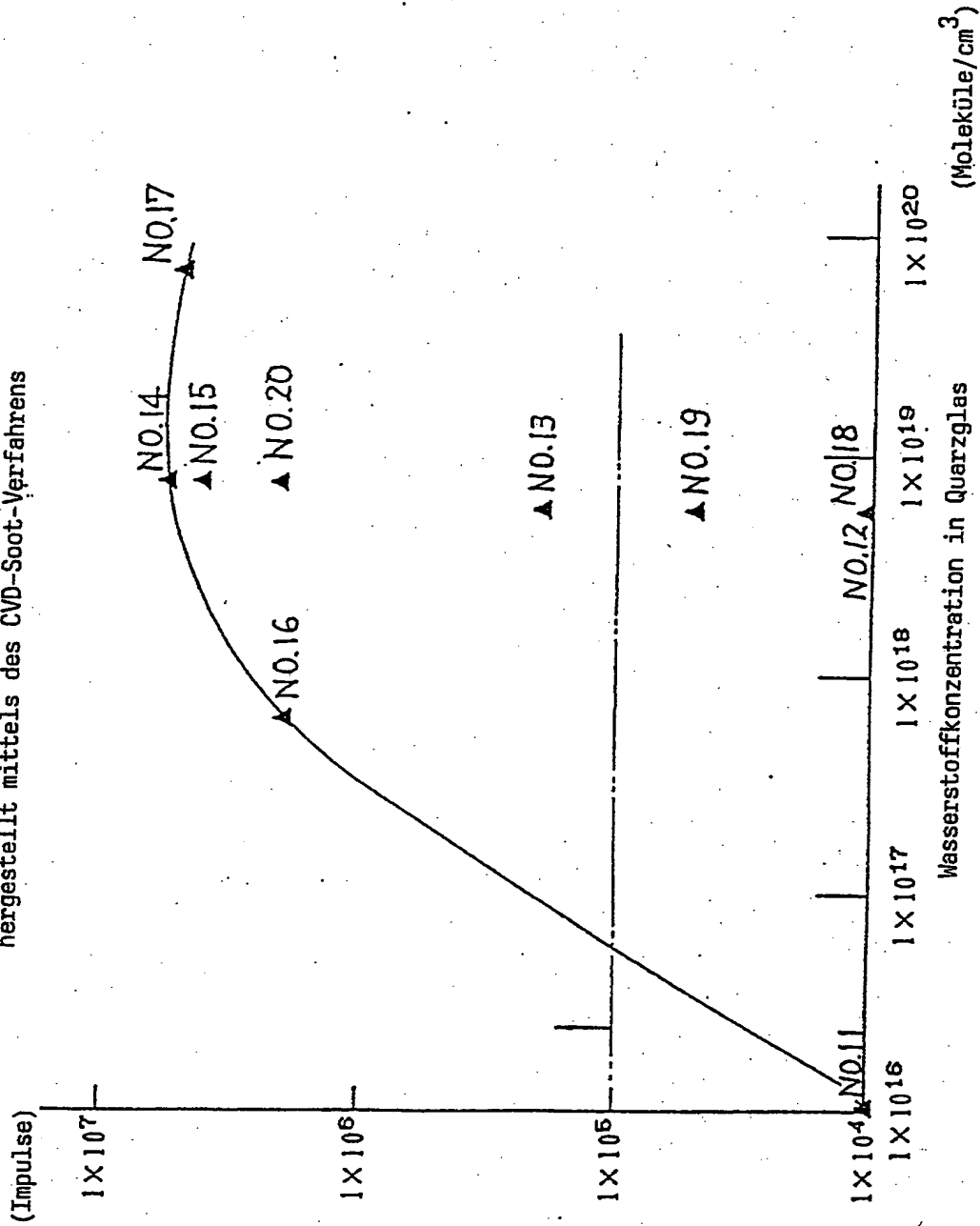
Gesamtzahl der Impulse bis zu einem Rückgang der Transmission auf 2 % bei 5,8 eV (215 nm) bei 30 mm dicken Proben

Bestrahlungsparameter: KrF(248nm) 400 mJ/cm² • Impulse, 100 Hz
 Probengröße: 40 x 30 x 30 (Tiefe) mm

KrF-Excimerlaser-Strahlenbeständigkeit von H₂-haltigem Quarzglas

hergestellt mittels des CVD-Soot-Verfahrens

FIG. 1B.



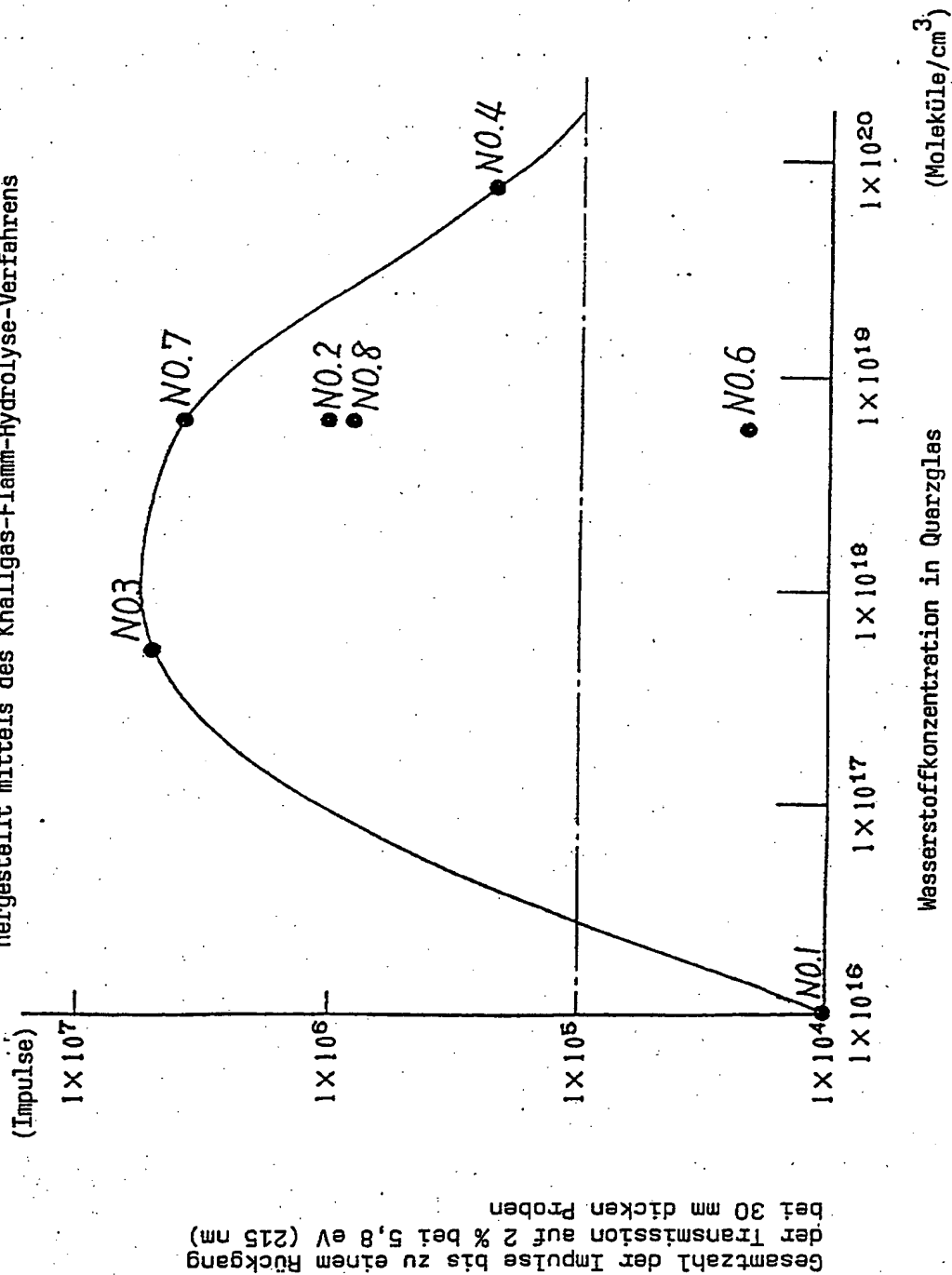
Gesamtzahl der Impulse bis zu einem Rückgang der Transmission auf 2 % bei 5,8 eV (215 nm) bei 30 mm dicken Proben

Bestrahlungsparameter: KrF (248 nm) 400 mJ/cm² • Impulse; 100 Hz
 Probengröße: 40 x 30 x 30 (Tiefe) mm

ArF-Excimerlaser-Strahlenbeständigkeit von H₂-haltigem Quarzglas

FIG. 2A.

hergestellt mittels des Knallgas-Flamm-Hydrolyse-Verfahrens



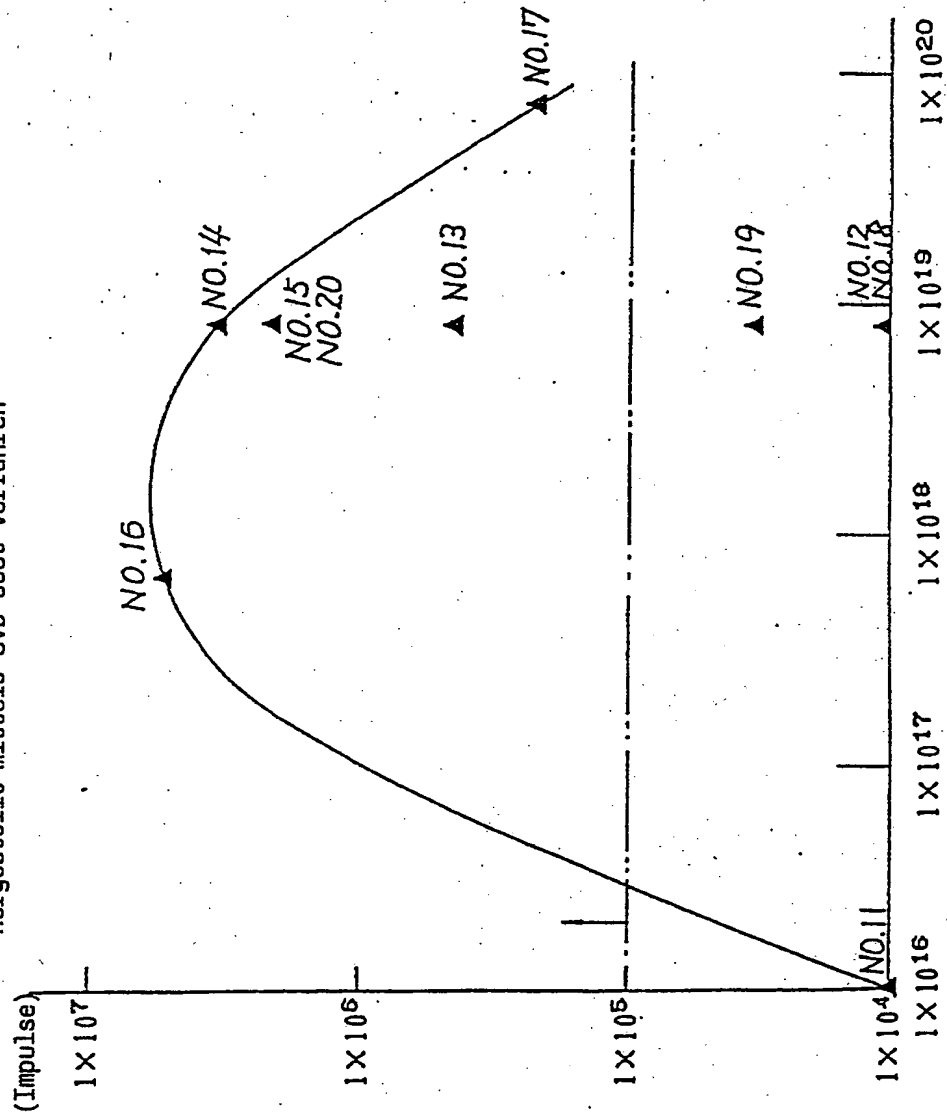
Gesamtzahl der Impulse bis zu einem Rückgang der Transmission auf 2 % bei 5,8 eV (215 nm) bei 30 mm dicken Proben

Bestrahlungsparameter: ArF(193nm) 100 mJ/cm² · Impulse, 100 Hz
 Probengröße: 40 x 30 x 30 (Tiefe) mm

ArF-Excimerlaser-Strahlenbeständigkeit von H₂-haltigem Quarzglas

FIG. 2B

hergestellt mittels CVD-Soot-Verfahren



Gesamtzahl der Impulse bis zu einem Rückgang der Transmission auf 2 % bei 5,8 eV (215 nm) bei 30 mm dicken Proben

Wasserstoffkonzentration in Quarzglas (Moleküle/cm³)

Bestrahlungsparameter: ArF(193nm) 100 mJ/cm² · Impulse, 100 Hz
 Probengröße: 40 x 30 x 30 (Tiefe) mm

FIG. 3

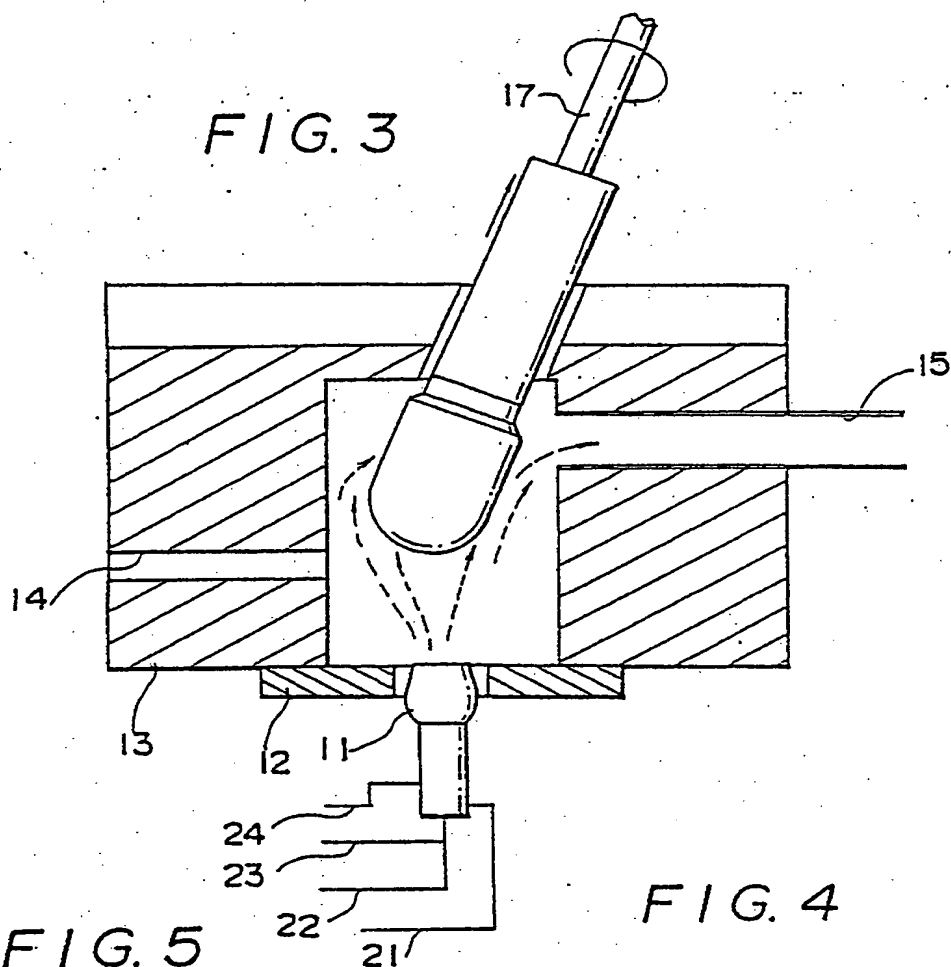


FIG. 4

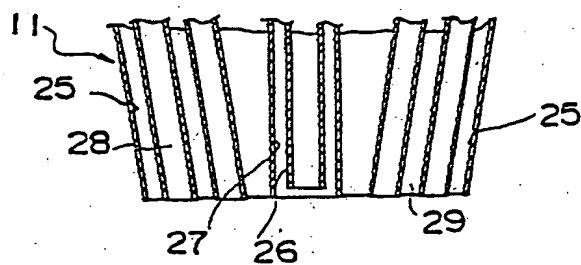
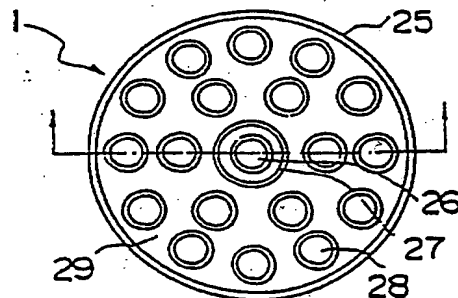
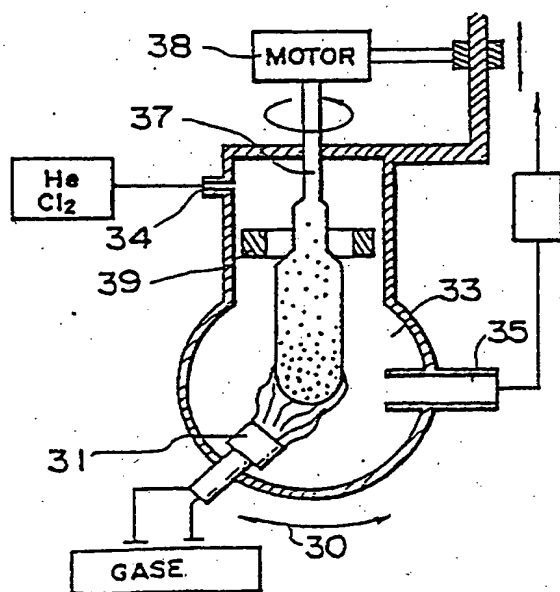


FIG. 5



$$\text{SiCl}_4, \text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \text{ etc,} \\ + \text{Ar}(\text{He})$$

FIG. 6

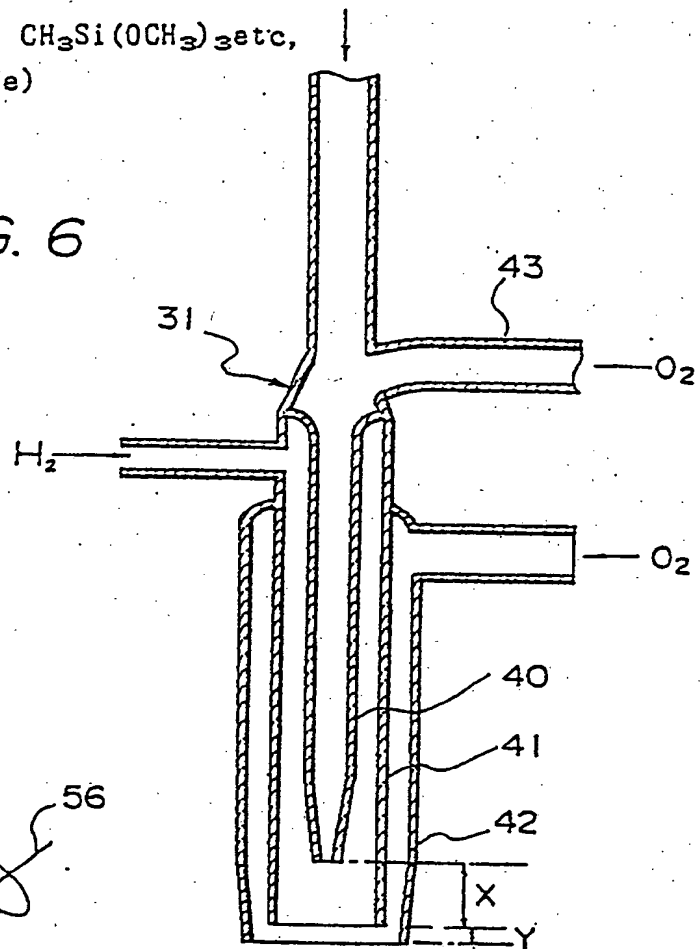


FIG. 7

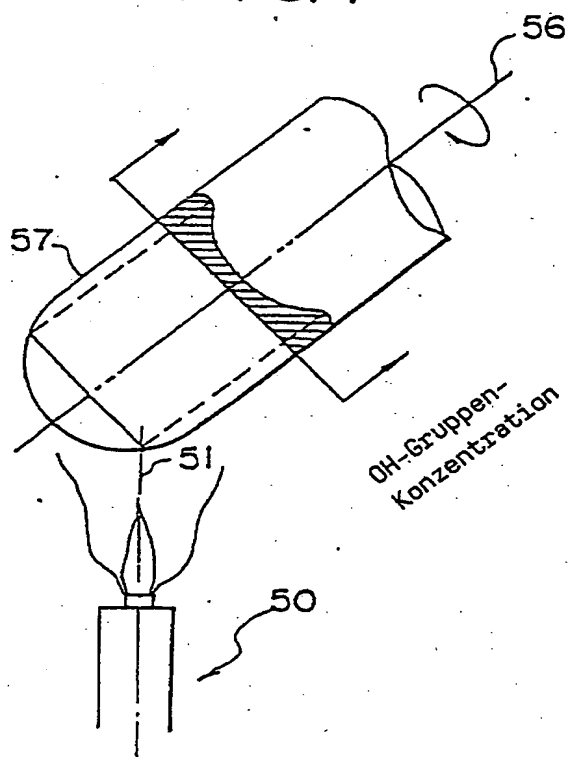
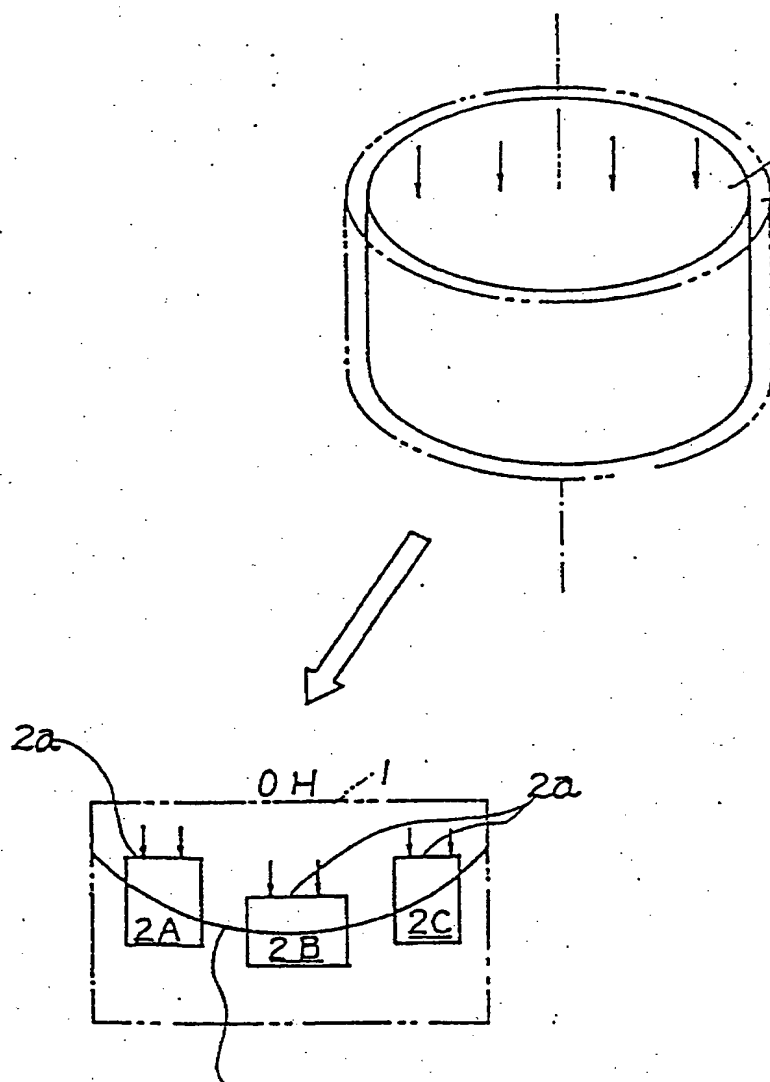


FIG. 8 (A)



OH-Gruppen-Verteilungskurve

FIG. 8 (B)

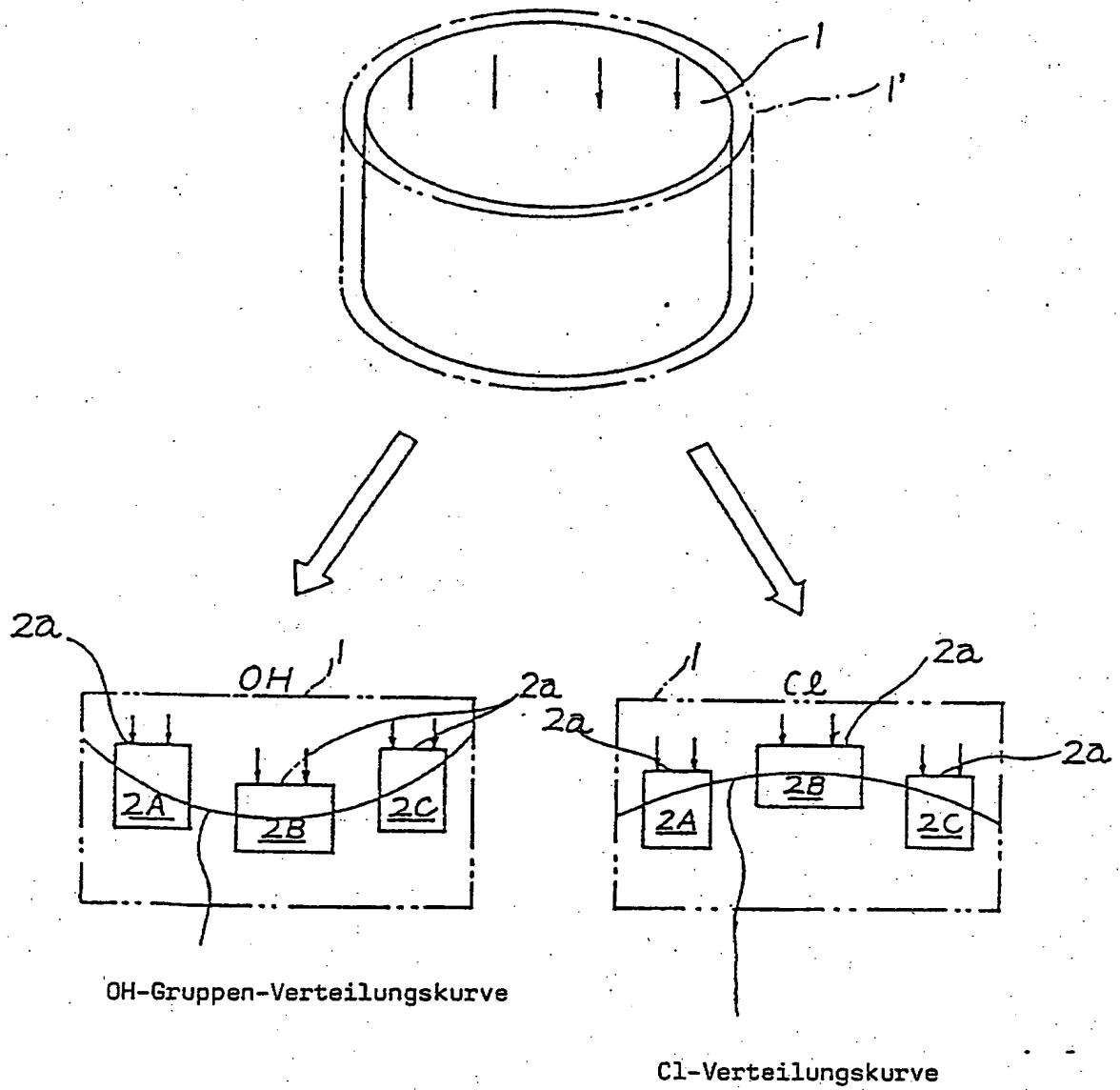
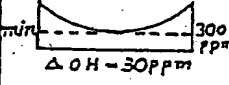
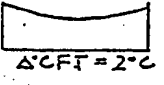
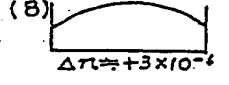
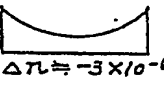
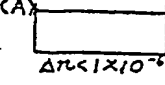
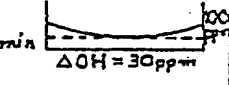

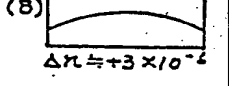
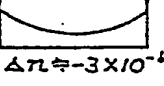
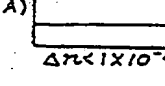
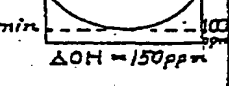
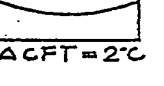

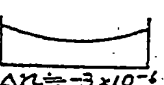
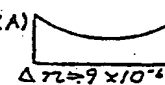
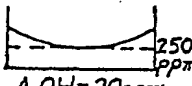
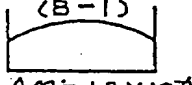
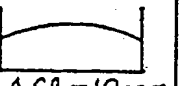
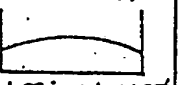

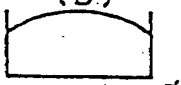
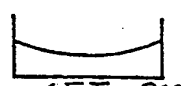

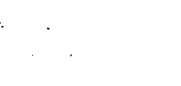
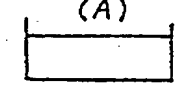
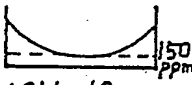
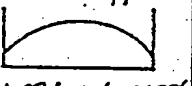
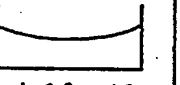
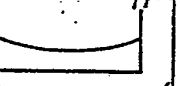


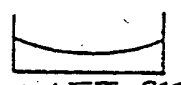
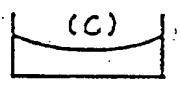

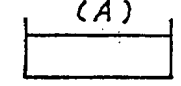

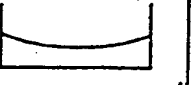
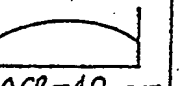
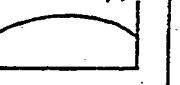

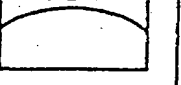
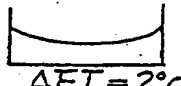
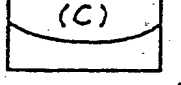

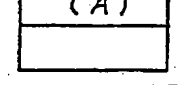



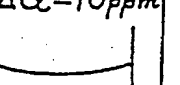

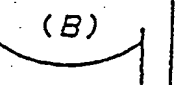
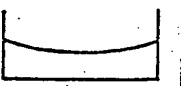
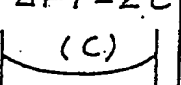

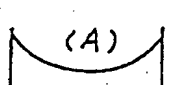


FIG. 9

Vorformen : 160 mm \varnothing x 30 mm dick					Laserstrahlen- beständigkeit				
	OH-GRUPPEN- VERTEILUNG	FICTIVE TEMPERATUR VERTEILUNG	OH + FICTIVE TEMPERATUR VERTEILUNG	H ₂ GAS FREISET- ZUNG IM VAKUUM	Transmissi- vität	Brechungs- index	Fluoreszenz	Risse	Bindung
21	 $\Delta OH = 300 \text{ ppm}$	 $\Delta CFT = 2^\circ C$		5×10^{21} (molecules/cm ³)	○	○	○	○	○
21'	(B)  $\Delta n \approx +3 \times 10^{-6}$	(C)  $\Delta n \approx -3 \times 10^{-6}$	(A)  $\Delta n < 1 \times 10^{-6}$	5×10^{19}	×	×	Δ	Δ	×
22	 $\Delta OH = 100 \text{ ppm}$	 $\Delta CFT = 2^\circ C$		5×10^{21}	○	Δ	○	○	○
22'	(B)  $\Delta n \approx +3 \times 10^{-6}$	(C)  $\Delta n \approx -3 \times 10^{-6}$	(A)  $\Delta n < 1 \times 10^{-6}$	5×10^{19}	×	×	×	Δ	×
23	 $\Delta OH = 150 \text{ ppm}$	 $\Delta CFT = 2^\circ C$		5×10^{21}	○	Δ	○	×	Δ
	(B)  $\Delta n \approx +15 \times 10^{-6}$	(C)  $\Delta n \approx -3 \times 10^{-6}$	(A)  $\Delta n \approx 9 \times 10^{-6}$						

- : Hervorragend
 Δ : Durchschnittlich
 × : Schlecht

FIG. 10

Proben-Nr.	Block : 200 mm \varnothing x 70 mm dick			Vorfor- men: 160 mm \varnothing x 30 mm dick	
	OH-Gruppen- Verteilung in Einhei- ten des Brechungs- index bei 80 % offener Apertur	Cl-Vertei- lung in Einheiten des Brechungs- index bei 80 % offener Apertur	Brechungs- indexver- teilung - Konversion bei 80 % offener Apertur durch OH- und Cl-Vertei- lung	Fiktive Temperatur- Verteilung in Einhei- ten der Brechungs- index- Verteilung	Ermittelter Wert für die Brechungs- index- Verteilung
31	 $\Delta OH = 20 \text{ ppm}$ (B-1)  $\Delta n \approx +2 \times 10^{-6}$	 $\Delta Cl = 10 \text{ ppm}$  $\Delta n \approx +1 \times 10^{-6}$	 (B)  $\Delta n \approx +3 \times 10^{-6}$	 $\Delta FT = 2^\circ \text{C}$ (C)  $\Delta n \approx -3 \times 10^{-6}$	 (A)  $\Delta n < 1 \times 10^{-6}$
32	 $\Delta OH = 40 \text{ ppm}$  $\Delta n \approx +4 \times 10^{-6}$	 $\Delta Cl = 10 \text{ ppm}$  $\Delta n \approx -1 \times 10^{-6}$	 (B)  $\Delta n \approx +3 \times 10^{-6}$	 $\Delta FT = 2^\circ \text{C}$ (C)  $\Delta n \approx -3 \times 10^{-6}$	 (A)  $\Delta n < 1 \times 10^{-6}$
33	 $\Delta OH = 10 \text{ ppm}$  $\Delta n \approx -1 \times 10^{-6}$	 $\Delta Cl = 40 \text{ ppm}$  $\Delta n \approx +4 \times 10^{-6}$	 (B)  $\Delta n \approx +3 \times 10^{-6}$	 $\Delta FT = 2^\circ \text{C}$ (C)  $\Delta n \approx -3 \times 10^{-6}$	 (A)  $\Delta n < 1 \times 10^{-6}$
34	 $\Delta OH = 20 \text{ ppm}$  $\Delta n \approx -2 \times 10^{-6}$	 $\Delta Cl = 10 \text{ ppm}$  $\Delta n \approx -1 \times 10^{-6}$	 (B)  $\Delta n \approx -3 \times 10^{-6}$	 $\Delta FT = 2^\circ \text{C}$ (C)  $\Delta n \approx -3 \times 10^{-6}$	 (A)  $\Delta n \approx 6 \times 10^{-6}$